This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

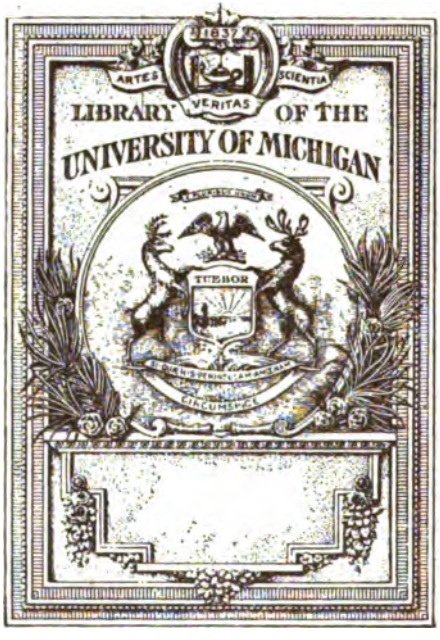
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

A 954,602


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR

Q
67
.B3

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL

DRITTER THEIL. ERSTES HEFT.

BASEL.

SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.

1861.

ANATOMIE.

Ueber den Bau der Lymphdrüsen.

Von Prof. W. His.

Die Lymphdrüsen erscheinen als kleine Körper meist von Erbsen- bis Bohnengrösse, welche gruppenweise beisammen liegend an den verschiedensten Punkten des Körpers vorgefunden werden. Dieselben sind dem Verlauf der Lymphgefässe in der Weise eingeschaltet, dass eine jede Drüse an ihrer Oberfläche einige solche Gefässe aufnimmt und dafür an einer bestimmten Stelle aus ihrem Innern ein oder mehrere Stämmchen wieder abgiebt, die nun häufig genug zu fernern Drüsen hintreten. Die typische Form der Drüsen pflegt eine bohnenförmige zu sein; die zuführenden Gefässe treten an die convexe Oberfläche der kleinen Organe, während die ausführenden Gefässe an der eingezogenen Stelle am sogenannten Drüsenhilus oder der Drüsenpforte aus dem Innern derselben hervortreten; an diesem Drüsenhilus geschieht auch der Eintritt der arteriellen und venösen Blutgefässe in das Innere des Organes. Soweit man nun an injicierten Objecten von blossem Auge das Verhalten der zuführenden Lymphgefässe verfolgen kann, so zeigt

402394

sich, dass diese letztern, noch bevor sie die Drüsen erreicht haben, anfangen sich zu theilen; diese Theilung setzt sich auch fort, wenn die Gefässe auf der Oberfläche der Drüse angelangt sind, und es zerfällt so jedes einzelne Stämmchen in ein Büschel von Zweigen, die nun, ohne mit einander in netzförmige Verbindung zu treten, in das Innere der Drüse sich einsenken. Jedes zuführende Lymphgefäss hat seinen kleinen Oberflächenbezirk, den es auf die genannte Weise mit Zweigen versieht. Was die ausführenden Lymphgefässe betrifft, so sieht man, dass diese an der Drüsenpforte aus einem Netzwerke kleinerer Gefässe hervorgehn.

Es fragt sich nun zunächst, wie verhalten sich die Lymphgefässe im Innern der Drüsen und welches ist der Bau dieses Drüsen-Innern. Die Methode, deren man sich in älteren Zeiten bediente, um diese Frage zu entscheiden, war vorzugsweise die Quecksilberinjection. Hat man unter einem gehörigen Druck die zuführenden Gefässe angefüllt, so dass die Theilung wieder durch die ausführenden abläuft, so pflegt man die Drüsenoberfläche mit einer Anzahl von kleinen halbkugligen Vortreibungen versehen zu finden, die durch Quecksilber ausgedehnt sind. Dieses Bild deutete man verschieden. Nach dem Vorgang von Malpighi glaubten manche Autoren, es deuteten die fraglichen Vortreibungen auf kleine Hohlräume oder Zellen, die den Drüsenkörnern absondernder Drüsen analog seien; diese sollten sich dann in die zwischen ihnen hindurchtretenden Lymphgefässe öffnen. Andere Anatomen dagegen liessen die ganze Drüse nur aus einem Convolut vielfach gewundener Lymphgefässe bestehen und nahmen an, die Malpighischen Zellen seien blosse Umbiegungen der aufgewickelten Gefässe. Es ist nun klar, dass die Methode der Quecksilberinjection eine verhältnissmässig sehr rohe ist und dass man mittelst ihr nur unvollkommene Resultate erzielen kann.

In neuerer Zeit hat man daher angefangen, mittelst des Mikroscopes an feinen Durchschnitten den Drüsenbau zu studieren, und man ist durch die Bemühungen von Noll und Ludwig, von Brücke, Donders und Kölliker zu Anschauungen gelangt, die jedenfalls um ein Wesentliches der Sache näher sind als die Vorstellungen der älteren Anatomen. Bevor wir aber die in neuerer Zeit zur Geltung gebrachten Ansichten mittheilen, müssen wir erst sehen, was das blosse Auge über die Beschaffenheit des Drüsen-Innern lehrt. Schneidet man eine Lymphdrüse mitten durch, so erkennt man an ihr, abgesehen von einer äussern fibrösen Hülle, mindestens zwei, in manchen Fällen aber drei verschieden aussehende Substanzen. Wir nennen diese von anssen nach innen gerechnet:

die Rindensubstanz,
die Marksubstanz,
das Bindegewebslager der Drüsenpforte oder das Hilusstroma.

Letztere Substanz besteht aus den stärkern zur Drüse hintretenden Blutgefässen, sowie aus den Wurzeln der Lymphgefässe, welche Theile durch ein fibröses mehr oder minder fettreiches Gewebe zusammengehalten sind. Wichtiger als diese Substanz sind die Rinden- und die Marksubstanz der Drüsen. Die Färbung der Rindensubstanz ist grauröthlich; dünne Scheidewände, die von der allgemeinen Drüsenhülle nach innen abgehen, bringen dieselbe in kleine rundliche Abtheilungen, die man mit dem Namen der Alveolen bezeichnet hat. Die Marksubstanz zeigt ein mehr schwammiges Aussehen, sie ist wegen der Anwesenheit der stärkern Gefässe röther gefärbt als die Rinde, häufig auch ist sie bräunlich oder selbst schwärzlich pigmentiert. In der Marksubstanz nimmt man von blossem Auge keine alveolären Abtheilungen wahr, dagegen zeigt sich allerdings bei der mikroscopischen Untersuchung, dass Fortsetzungen

der fibrösen Balken, die die Abtheilung der Rindensubstanz bewerkstelligen, auch in die Marksubstanz hinein sich fortsetzen und hier ein Gerüste bilden, das weit engmaschiger ist als das an der Peripherie. Im Ganzen also haben wir sowohl in Rinde als im Mark ein Fachwerk fibröser Balken, in dessen Maschen eine weiche pulpige Masse eingelagert ist.

Man weiss nun längst, dass die fragliche weiche Masse grösstentheils aus kleinen runden Körpern besteht, die in ihren wesentlichen Eigenschaften mit den Lymphkörperchen übereinstimmen, und ebenso hat man sich seit den Arbeiten von Donders und von Kölliker überzeugt, dass in den Maschenräumen des oben beschriebenen Fachwerkes ein Gerüste von Blutgefässen sich findet, an das ein weiteres Gerüste sehr fein verzweigter Fäden sich anlagert. Dieses feinere Fachwerk von Blutgefässen und angelagerten Fäden erkennt man erst, nachdem man die eingelagerten Lymphkörperchen aus seinen Maschenräumen herausgespült hat, eine Operation, die am leichtesten mittelst eines Tuschpinsels sich bewerkstelligen lässt.

Die Ansicht, die man nun im Verlauf des letzten Jahrzehntes über den Lymphdrüsenbau sich gebildet hatte, war folgende: Man liess die durch die Drüsenhülle durchgetretenen Lymphgefässzweige in die peripherischen Alveolen frei einmünden, und nun sollte die Lymphe, durch das gröbere und feinere Fachwerk hindurch filtrierend, sich ihren Weg bahnen bis in die innersten Alveolen und von da in die ausführenden Lymphgefässe. Die Körperchen würden dabei so im Vorbeigehen mitgenommen. Es sollte also jeweilen die ganzen Alveolen, d. h. die ganzen von den fibrösen Balken umschlossenen Räume von der Lymphe durchströmt werden und Lymphbahn und eigentliche Drüsensubstanz räumlich zusammen fallen.

Diese Vorstellung von dem Hindurchfiltrieren der Lym-

phe durch die Drüsenräume ist nun ungenau und es lässt sich zeigen, dass sowohl in der Rinden- als in der Marksubstanz überall zweierlei Elemente aus einander zu halten sind. Das eine dieser Elemente ist die Bahn für die Lymphe, das andere die eigentliche Drüsensubstanz.

Die Lymphbahnen oder Lymphsinus sind überall vorgezeichnet durch das fibröse Gerüste, es folgen die Lymphbahnen den Balken dieses Gerüstes und sie schieben sich allenthalben zwischen diese Balken und zwischen die eigentliche Drüsensubstanz ein. Von der Vertheilung der eigentlichen Drüsensubstanz aber können wir uns am besten eine Vorstellung machen, wenn wir annehmen, es seien die Zwischenräume der fibrösen Balken von einer erstarrenden Masse ausgegossen worden und diese habe sich so zusammengezogen, dass sie allenthalben um $^{2-3}/_{100}'''$ von den Balken absteht. Entsprechend der verschiedenen Vertheilung der Balken gestaltet sich auch die Vertheilung der Drüsensubstanz im Mark und in der Rinde etwas anders. In der Rinde finden sich rundliche unter einander zusammenhängende Abtheilungen, die wir als Drüsenampullen der Cortikalsubstanz oder einfach *Cortikalampullen* nennen können, im Drüsenmark dagegen besteht die Drüsensubstanz aus netzförmig verbundenen kurzen Röhrenstücken, die wir die *Drüsenschläuche der Marksubstanz* oder einfach die *Markschläuche* nennen. An den Balken des fibrösen Gerüstes sind die Cortikalampullen sowohl als die Markschläuche durch feine Fasern (meist verzweigte Zellen) angeheftet, welche somit die Lymphsinus durchsetzen. Die Begränzung der Drüsensubstanz gegen die Lymphsinus hin geschieht durch eine Membran, welche zwar für das Auge scharf sich absetzt, die aber gleichwohl nicht undurchdringlich ist, sondern aus feinen Netzfasern gewoben und daher von vielen Lücken durchsetzt ist, die gross genug sind, um Lymphkörperchen durchzulassen Der wichtigste anatomische Un-

terschied der Drüsensubstanz und der Lymphsinus wird nun dadurch begründet, dass während die Lymphbahnen völlig blutgefässfrei sind, die Drüsensubstanz ein reiches Netzwerk von Gefässen enthält, das bis an die Begränzungsmembran hinreicht. Die Vertheilung und Ausbreitung dieser Blutgefässe ist nicht uninteressant; wie wir eben gesehen haben, treten die Blutgefässstämmchen vom Hilus in das Innere der Drüsen und sie erleiden ihre gröbere Vertheilung im Hilusstroma, nun treten die Stämmchen theils in die fibrösen Balken ein, theilweise aber gelangen sie sofort in das Innere der Markschläuche und lösen sich hier in ein Capillarnetz auf, das seine Hauptausbreitung unmittelbar an der Gränzmembran des Schlauches findet Die Cortikalampullen erhalten ihre Gefässe ebenfalls vom Innern her, sei es, dass sie ihnen von den Markschläuchen zugeführt werden, oder dass sie von den innern Balken in sie eintreten. Auch hier findet die reichlichste Capillarausbreitung unmittelbar an dem Begränzungsrand selbst statt. Diese Einrichtung, wonach die arterielle Stromesrichtung sowohl bei den Drüsen als Ganzem als auch bei den Abschnitten der eigentlichen Drüsensubstanz eine von innen nach aussen hin gerichtete ist, ist für die Functionirung der Theile keineswegs ohne Bedeutung; es wird nämlich zunächst dadurch erreicht, dass nicht allein die ganze Drüse während des Lebens stets eine gewisse Fülle und Ausdehnung bewahrt, sondern auch das, dass der Begränzungsrand der Drüsensubstanz gegen die Lymphsinus hin stets gespannt erhalten bleibt, so lange als überhaupt Blut in den Gefässen strömt. Eine ähnliche Einrichtung treffen wir ja auch für die aufsaugenden Zotten des Darms, die wir nach dem Tode immer nur im collabierten Zustande über einander liegend finden, während sie zu Zeiten der Cirkulation strotzend ins Innere des Darmrohrs hinein ragen.

Ausser dem bisher Gesagten ist wenig über den Bau

der eigentlichen Drüsensubstanz zu sagen; an das Gerüste der Blutgefässe schliesst sich, wie schon oben erwähnt, ein feines Fasernetz an, in dessen Maschenräumen die Lymphkörperchen liegen. Eigenthümlich sind gewisse durch ein lockeres Gefüge ausgezeichnete Lückenräume in den Cortikalampullen, die ich Vacuolen nenne, über deren physiologische Bedeutung ich aber nichts anzugeben weiss.

Was nun den Mechanismus der Drüsenthätigkeit betrifft, so mache ich mir darüber folgende Vorstellung: Die Lymphe strömt im Allgemeinen unter nur geringem Drucke in die Lymphsinus ein, indem die feineren Zweige der Vasa afferentia in dieselbe sich eröffnen. Sie wird nun langsam durch diese hindurch strömen in der Richtung gegen den Hilus hin und wird im Allgemeinen keine Veranlassung finden, aus den Sinus in die eigentliche Drüsensubstanz einzudringen. Im Gegentheil wird Flüssigkeit aus der Drüsensubstanz in die Sinus getrieben werden, da wegen des Gefässreichthums der erstern und der Gefässlosigkeit der letztern der Druck, unter dem die Flüssigkeit steht, dort eher etwas grösser sein wird, als hier. Schon die periodischen Druckschwankungen, die vom Pulsieren der Gefässe abhängig sind, müssen ein Strömen von Flüssigkeiten in der angegebenen Richtung unterstützen. In die eigentliche Drüsensubstanz ist nun der Sitz der Blutkörperbildung zu verlegen, und es werden die hier gebildeten Körperchen jeweilen mit dem Flüssigkeitsstrom aus der Drüsensubstanz in die Sinus hinein getrieben werden.

Sehr wichtig ist wahrscheinlich auch die Function des fibrösen Gerüstes. Dieses nämlich sowohl als die Hülle der Drüse enthält einen reichlichen Antheil von glatten Muskelzellen. Wäre es nun erlaubt anzunehmen, dass die fraglichen Muskeln periodisch sich contrahiren, etwa nach der Art der Muskeln des Blutherzens oder der Lymphherzen der Amphibien, so würde man damit ein wesentliches

Unterstützungsmittel für den Lymphstrom gefunden haben. Ziehn sich nämlich die Muskeln der fibrösen Hülle und der Septa zusammen, so muss die ganze Drüse verkleinert werden; es wird auf den Inhalt ein Druck ausgeübt, in Folge dessen die Lymphsinus zunächst sich entleeren, und zwar geschieht diese Entleerung in die Vasa efferentia, da ein Zurückströmen in der Vasa afferentia nicht möglich ist, wegen der hier vorhandenen Klappen. In der Drüsensubstanz selbst wird der Druck der Muskeln theilweise erst eine Entleerung der venösen Blutgefässe zur Folge haben, theilweise wird auch von der vorhandenen extra vasa befindlichen Flüssigkeit ein Theil in die Lymphsinus und von da in die Vasa efferentia gepresst werden. Sowie nun der Muskeldruck nachlässt, nimmt die Drüse schon wegen der in ihren Trabekeln verlaufenden Gefässe wieder ihre frühere Grösse und Form an. Durch ein vermehrtes Einströmen von Blut und Ausschwitzen aus den Gefässen erreicht auch die Drüsensubstanz wieder ihren frühern Umfang und es müssen nun nothwendig die Lymphsinus wieder sich füllen; diese Anfüllung kann nun einmal von den Vasa afferentia aus geschehen, zweitens aber von der Drüsensubstanz her, und es wird nun von den jeweiligen Umständen abhängen, ob von da oder von dort mehr Flüssigkeit zuströmt. Findet gar kein Zuströmen durch die Vasa afferentia statt, so müssen die Lymphsinus ganz von der Drüsensubstanz aus sich füllen, und so wird eine oft wiederholte Contraction der Drüsenmuskeln nothwendig zur vermehrten Lymphbildung führen müssen. Wir besitzen auch einen Versuch von Ludwig und Krause, wonach Reizung gewisser Nerven eine vermehrte Lymphbildung zur Folge hat. Dieser Versuch würde sich sehr einfach auf dem angegebenen Weg erklären.

Ist die Contraction der Drüsenmuskeln nicht eine ryth-

misch wiederkehrende, sondern eine tonische, eine Möglichkeit, die natürlich auch ins Auge zu fassen ist, so wird ihr Einfluss auf ein Mehr oder Weniger des dem Lymphstrom gesetzten Widerstandes sich beschränken. Der experimentellen Untersuchung bleibt es vorbehalten zu entscheiden, welcher Contractionsmodus in Wirklichkeit an den Lymphdrüsen vorkommt.

PALÆONTOLOGIE.

Beiträge zur miocenen Fauna der Schweiz.

Von Prof. L. Rütimeyer.

(Den 7. März 1860 und 5. Juni 1861.)

Zu der leider noch nirgends vereinigten Liste von Wirbelthieren des schweizerischen Tertiär-Terrains, welche von Jahr zu Jahr, und in der Regel durch Privatfleiss mehr zunimmt als durch öffentliche Sammlungen, füge ich in Folgendem eine Anzahl von meist neuen Fossilien, welche zum grössten Theil durch den unermüdlichen Fleiss von Herrn Pfarrer *Cartier* in Ober-Buchsiten in der Umgebung dieses Ortes gesammelt worden und theils in seiner Privatsammlung, theils im Museum von Bern niedergelegt sind; von letzterm Ort sind sie mir bereitwilligst durch Herrn *von Fischer-Ooster* zugestellt worden. Die weitaus grössere Anzahl derselben stammt aus der seit längerer Zeit durch ihren Blätterreichthum und durch schöne Wirbelthier-Ueberreste bekannt gewordenen Localität von *Aarwangen* am rechten Aar-Ufer, ein Theil von nahe gelegenen Stellen, theils Molasse, theils Süsswasserkalk, am linken Aar-Ufer, und überdies habe ich dazu noch eine Anzahl von Fossilien aus dem nämlichen Terrain gefügt, welche mir von verschiedenen Orten gelegentlich zu Gesicht gekommen sind.

Obschon meist in sehr fragmentarem Zustand, haben doch die Fossilien von Aarwangen eine Menge für die Schweiz neuer Arten kennen gelehrt; um so mehr sind wir dem sorgfältigen Beobachter, der sie aufgefunden, zu Dank verpflichtet.

1. Untere Süsswasser-Molasse.

Fleischfresser.

Amphicyon Lartet. Ein nicht näher zu bestimmender oberer Eckzahn, ziemlich comprimirt, auf der Innenseite flacher, hinten gekielt, von der Grösse des entsprechenden Zahnes beim Wolf. *Aarwangen.* Cartier.

Hufthiere.

Tapirus Zahnstücke, welche nach der Grösse leicht zu T. helveticus gehören könnten. *Aarwangen.* Cartier.

Lophiodon minimus Cuv. (Argenton) Eine untere Molar-Reihe vom *Hohen-Rhonen.* Mus. Basel.

Rhinoceros (Aceratherium) minutus Cuv. Ein Unterkieferast mit allen Molaren in *Aarwangen,* Cartier; ein noch vollständigerer in einem braunen Süsswasserkalk bei *Oensingen,* Cartier; zerstreute Zähne in der Blättermolasse von *Ober-Buchsiten,* Cartier, in Braunkohle am *Speer,* Mus. Basel, in der Molasse von *Bucheckberg,* Mus. Solothurn.

Rhinoceros (Aceratherium) incisivus Cuv. Sehr vollständige obere Molaren in der Braunkohle von *Rufi* bei Schännis. Mus. Basel. Untere Süsswassermolasse von *Schangnau.* Mus. Bern.

Rhinoceros (Aceratherium) Gannatensis Duv. (Gannat, Allier). Ein vollständiger Kopf, den ich einlässlich anderswo beschrieben habe [1]), und sehr ansehnliche Unterkieferstücke

[1]) Neue Fundorte von Rhinoceros in der Schweiz. Mitth. d. Naturforschenden Ges. in Bern 1860, No. 455—458.

von 4 fernern Individuen an der *Engehalde* bei Bern. Mus. Bern.

Rhinoceros sansaniensis Lartet (Sansan), ein vollständiger Unterkiefer und ein Symphysenstück eines zweiten an der *Engehalde* bei Bern. Mus. Bern. Diese Stücke sind mit dem vorigen a. a. O. beschrieben.

Hyotherium Meisneri H. v. Meyer (Sus Meisneri Kaup) *Bucheckberg*. Mus. Solothurn.

Palaeochoerus Typus Gerv. (Anthracotherium gergovianum Croiz. Saint-Gérand-le-Puy, Allier.) Eine Schädelhälfte mit den zwei vordern Molaren (der letzte Backzahn ist noch nicht ausgetreten), den zwei hintersten Prämolaren und den Alveolen der zwei vordern Prämolaren. Mit der Originalabbildung von Pomel (Bulletin Soc. géol. de France. 1847. B. p. 381, fig. 1, Pl. 4.) vollständig übereinstimmend. Die beiden vordern Höcker der Molaren sind durch ein schiefes schwaches Querjoch vereinigt. Prämolare 4 hat eine starke äussere Hauptzacke mit blos schwach angedeuteter Theilungsfurche und eine sehr starke Innenzacke, Prämolare 3 eine ganz einfache Hauptzacke und einen innern Talon. Die Molaren besitzen an der Innenseite keinen Basalwulst. (Die Gervais'sche Abbildung, Paléontol. Pl. 33, Fig. 1, obschon nach Pomel copirt, ist in dieser Beziehung unrichtig). *Aarwangen*. Mus. Bern.

Zu derselben Species rechne ich auch einen isolirten untern seitlichen Schneidezahn von 26 Mm. voller Länge, von *Aarwangen* (Cartier), dessen Krone mit dem analogen Zahn von Anthracoth. magnum (Gastaldi, Cenni sui vertebrati fossili del Piemonte fig. 8—16, Pl. VI) der Form nach am meisten übereinstimmt, obschon der unsere noch schiefer gebildet ist und eine sehr unregelmässige, fast lappige Usurfläche trägt.

Ebenso scheint eine Anzahl von Skeletstücken aus Aarwangen, in beiden genannten Sammlungen befindlich, zum

Theil dieser Species, zum Theil den später zu nennenden Anthracotherien anzugehören. Es sind sehr unvollständige Extremitäten-Knochen von Pachydermen verschiedener Grösse.

Interessant ist überdies ein im Besitz von Herrn Pfarrer Cartier befindliches Stück, ebenfalls aus *Aarwangen*, das einen theilweise noch von Knochensubstanz, namentlich von den Siebbeinen umgebenen Steinkern eines Säugethierschädels darstellt, der nach Grösse und nach der Beschaffenheit des Gehirnes leicht zu Palaeochoerus, und zwar der obigen Art, gehören könnte. Vom hintern Umfang des Gehirns bis zum Ansatz der Nasenbeine ist eine Distanz von 79 Mm. Die Gehirnoberfläche zeigt noch ganz deutlich die Gyri des Gehirns, welche im Allgemeinen wie bei Carnivoren angeordnet sind, allein doch etwas faltiger, fast wie beim Schwein. Ueber die Stirnfläche hin verlaufen noch die Eindrücke der Schädelnäthe.

Hyopotamus borbonicus Gerv. (Allier), ein einzelner oberer Backzahn. *Aarwangen*. Mus. Bern.

Anthracotherium hippoideum Rütim. Zu dem seit einiger Zeit bekannten vollständigen Unterkiefer von Aarwangen [1]) fand sich noch ein oberer rechter äusserer Schneidezahn, abgesehen von der Grösse vollständig ähnlich demjenigen, den Gastaldi a. a. O. Tab. IV und IX für Anthracoth. magnum abbildet, und nur durch die der seitlichen Stellung entsprechende schiefere Form der Krone verschieden von Incis. 2, welche Bayle [2]), und von Incis. 1, welche ich für Anthrac. magnum abgebildet habe.[3]) Die Spitze der Krone ist durch Usur stark abgetragen; volle noch erhaltene Länge 66 Mm., Kronlänge 20. *Aarwangen*. Cartier.

---

[1]) Ueber Anthracoth. magnum und hippoideum. N. Denkschr. d. schweiz. Ges. für Naturwiss. Tom. XV. 1857.

[2]) Bullet. Soc. géol. Tom. XII. 1855. Fig. 8, Pl. XXII.

[3]) A. a. O. Fig. 4, Pl. II.

Anthracotherium minus Cuv.? Ein unterer zweiter Prämolarzahn, dem entsprechenden Zahn von Anthracoth. hippoideum in der Form gleich, allein um die Hälfte kleiner. Länge 12 Mm., Höhe 9. *Aarwangen.* Cartier.

Cainotherium Courtoisi Gerv. (Microtherium Cartieri H. v. Meyer). (La Débruge bei Apt) Ein Unterkiefer nebst einzelnen Oberkieferzähnen. *Aarwangen.* Cartier. Von H. v. Meyer seit längerer Zeit angegeben aus dem Bohnerz bei Egerkingen, allein dahin wohl nur aus der Molasse verschleppt.

Anoplotherium grande Lartet (Chalicotherium antiquum Kaup) S. dessen Beiträge zur Kenntniss der urweltl. Säugethiere Heft IV, 1859, p. 3. Ein letzter oberer Backzahn vom *Hohen-Rhonen.* Mus. Basel.

Palaeomeryx. Scheuchzeri H. v. Meyer. Eine Anzahl von Zähnen, worunter auch Milchzähne, in *Aarwangen.* Cartier. Andere Fundorte dieses in der Molasse so reichlich verbreiteten Thieres sind *Bucheckberg*, Mus. Solothurn; *Engehalde* bei Bern, Mus. Bern.

Palaeomeryx minimus? Zähne aus der Braunkohle von *Rufi* bei Schännis, im Besitz von Hrn. Dr. *Zschokke* in Aarau.

Nager.

Archaeomys chinchilloides Gerv. (Issoire) Nicht selten in *Aarwangen.* Cartier und Mus. Bern.

Archaeomys Laurillardi Gerv. (Issoire) Zwei Unterkiefer von *Aarwangen.* Cartier.

Das Gebiss von Archaeomys stimmt mit demjenigen der lebenden Viscachen (Lagostomus und Lagidium) so sehr überein, dass eine Abtrennung davon aus diesem Grunde unberechtigt schiene. Dagegen ist der Unterkiefer der letzteren, und besonders dessen zahnloser Theil zwischen Backzähnen und Schneidezähnen um das Doppelte länger als bei Archaeomys. Lagidium hat dabei die Zahnprismen weniger

schief gestellt als Lagostomus, das insofern Archaeomys näher steht. Chinchillen konnte ich nicht vergleichen.

Theridomys Blainvillei Gerv. (Issoire) Einzelne Zähne in *Aarwangen*. Cartier.

Issiodoromys pseudanoema Croiz. (Issoire) Einzelne Zähne in *Aarwangen*. Mus. Bern.

Reptilien.

Bruchstücke von *Emys* und *Trionyx* in *Aarwangen*. Cartier.

2. Anhangsweise erwähne ich noch aus dem Eocen:

Lophiotherium cervulus Gerv. (Alais) im Bohnerz von *Egerkingen*. Cartier. Durch H. v. Meyer sind bekanntlich aus dieser Localität seit längerer Zeit angegeben: Lophiodon isselense und medium. Anoplotherium commune. Palaeotherium magnum. Tapirotherium Gresslyi. Microtherium Cartieri, also Species von der Pariser- bis zur Mainzer-Stufe. Lophiotherium cervulus ist aus der Lophiodontengruppe der einzige Begleiter der Palaeotherien.

MATHEMATIK.

Ueber harmonische Reihen.

Von Hermann Kinkelin.

§. 1.

Der Satz, welchen Fourier in seiner Théorie de la chaleur entwickelt und Dirichlet [1]) zuerst streng bewiesen hat, dass nämlich jede Funktion von x sich nach Sinussen und Cosinussen der Vielfachen von x zwischen gewissen Grenzen entwickeln lasse, ist bis jetzt in analytischer Hinsicht insoweit von Bedeutung gewesen, als man ihn auf die bekannten analytischen Funktionen angewandt hat. Als besondere Fälle sind meist nur diejenigen für $x = \pi$ und $x = \frac{\pi}{2}$ als von Interesse angesehen worden. Ich habe nun versucht, die Anwendungen auszudehnen auf alle Fälle, wo x ein rational ächt gebrochener Theil von 2π ist, und dies namentlich an einer Klasse von Reihen ausgeführt, welche man *harmonische* nennt. Die sich ergebenden Resultate scheinen interessant genug, Ihnen, wenigstens theilweise, mitge-

[1]) Crelle, Journal für Math. Band 4.

theilt zu werden, da sie einen eigenthümlichen Zusammenhang solcher Reihen mit gewissen Gegenständen der Zahlentheorie hervortreten lassen. Die Literatur der bereits bekannten Sätze habe ich jedesmal an den betreffenden Stellen mitgetheilt.

Unter einer harmonischen Reihe versteht man eine Reihe, welche nach Potenzen der natürlichen Zahlen fortschreitet, wobei die Glieder sowohl positiv als negativ genommen werden können. Ist die Reihe eine unendliche, so ist sie nur dann konvergent, wenn der Exponent negativ ist; und zwar muss derselbe, wenn alle Glieder positiv sind, der Grösse nach > 1 sein. Soll die Reihe noch konvergiren, wenn der Exponent zwar negativ, aber der Grösse nach $\leqq 1$, so müssen die Zeichen der Glieder in regelmässigen Perioden wechseln. Im gegenwärtigen Aufsatz kommen nur Reihen der letzten Art vor.

Nimmt man den Exponent $s < 1$ an, so habe ich früher gezeigt [1]), dass jede harmonische Reihe der erwähnten Art zurückgeführt werden kann auf die für alle von Null verschiedenen Werthe von x endlich bleibende Funktion

$$\sigma(x) = \frac{K^{1-s}}{1-s} + c_s - \left[\frac{1}{x^s} + \frac{1}{(x+1)^s} + \cdots \frac{1}{(x+K-1)^s}\right].$$

Hiebei bedeutet K eine unendlich wachsende ganze positive Zahl, und c_s eine von s abhängige Konstante, welche durch die Gleichung

$$c_s = 1 + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \cdots \frac{1}{(K-1)^s} + \frac{1}{2 \cdot K^s} - \frac{K^{1-s}}{1-s}$$

definirt ist. Die Konstanten c_s habe ich auf einem Weg, den ich hier nicht weiter beschreibe, folgenderweise bestimmt:

---

[1]) Mitth. der Berner Naturforsch. Ges. No. 419.

s	$c_s + \frac{1}{1-s}$	s	$c_s + \frac{1}{1-s}$
0,0	0,500 0000	0,6	0,547 3386
0,1	0,508 0736	0,7	0,554 9449
0,2	0,516 0791	0,8	0,562 4616
0,3	0,524 0122	0,9	0,569 8860
0,4	0,531 8689	1,0	0,577 2157
0,5	0,539 6455		

Die zwischenliegenden Werthe sind daraus durch Interpolation bestimmbar.

Indem ich für die übrigen Eigenschaften der Funktion $\sigma(x)$ auf den angeführten Aufsatz verweise, führe ich nur folgende zwei Gleichungen an, welche die Grundlage der gegenwärtigen Untersuchung bilden. Setzt man zur Abkürzung

$$-\frac{(2\pi)^s}{\Gamma s \sin\frac{s\pi}{2}} = A, \qquad -\frac{(2\pi)^s}{\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}} = B,$$

so hat man die Bestimmungen

$$\sigma(x)-\sigma(1-x)=A\left[\frac{\sin 2\pi x}{1^{1-s}}+\frac{\sin 4\pi x}{2^{1-s}}+\frac{\sin 6\pi x}{3^{1-s}}+\cdots\right] \quad (I)$$

$$\sigma(x)+\sigma(1-x)-2c_s=B\left[\frac{\cos 2\pi x}{1^{1-s}}+\frac{\cos 4\pi x}{2^{1-s}}+\frac{\cos 6\pi x}{3^{1-s}}+\cdots\right] \quad (II)$$

welche gelten, so lange x und s innerhalb der Grenzen 0 und 1 liegen.

Aus der Zahlentheorie entlehne ich folgendes Bekannte: Quadratischen Rest oder einfach *Rest* einer Zahl n nennt man den Rest, welcher bei der Division einer Quadratzahl durch n übrig bleibt. Es gibt, wenn n eine Primzahl ist, $\frac{n-1}{2}$ verschiedene Reste, die $< n$ sind. Bezeichnet man einen solchen mit a, so ist a vermehrt um ein Vielfaches von n ebenfalls ein Rest. Alle übrigen Zahlen sind *Nicht-*

reste von n. Das Produkt zweier Reste oder zweier Nichtreste ist ein Rest, das Produkt eines Rests mit einem Nichtrest ein Nichtrest.[1])

Ex. Reste von 7 sind 1, 2, 4, Nichtreste 3, 5, 6.

Reste von 13 sind 1, 3, 4, 9, 10, 12, Nichtreste 2, 5, 6, 7, 8, 11.

Bei Primzahlen von der Form $4m + 3$ ergänzen die Reste die Nichtreste je zu n; bei Primzahlen von der Form $4m + 1$ dagegen ergänzen sich die Reste selbst je zu n, ebenso die Nichtreste.

§ II.

Setzen wir in der Gleichung (I) $x = \frac{r}{n}$ und lassen r und n ganze positive Zahlen und zwar $r < n$ bedeuten, so geht dieselbe, wenn wir für $\sin \frac{2\pi r}{n}$ die abkürzende Bezeichnung [r] gebrauchen, über in

$$\frac{1}{A}\left(\sigma\left(\frac{r}{n}\right) - \sigma\left(\frac{n-r}{n}\right)\right) = \frac{[r]}{1^{1-s}} + \frac{[2r]}{2^{1-s}} + \frac{[3r]}{3^{1-s}} + \ldots$$

Man hat aber allgemein, wenn alle Buchstaben ganze positive Zahlen bedeuten:

$$[pnr] = 0, \quad [pnr + r'] = [r'], \quad [pnr - r'] = -[r'].$$

Ist also n eine ungerade Zahl, so hat man im Ganzen $\frac{n-1}{2}$ verschiedene Zähler [1], [2], ... $\left[\frac{n-1}{2}\right]$. Es ist demnach $\frac{1}{A}\left(\sigma\left(\frac{r}{n}\right) - \sigma\left(\frac{r-n}{n}\right)\right)$ gleich

$$\frac{[r]}{1^{1-s}} + \frac{[2r]}{2^{1-s}} + \ldots - \frac{[2r]}{(n-2)^{1-s}} - \frac{[r]}{(n-1)^{1-s}} + \frac{[r]}{(n+1)^{1-s}} + \ldots$$

oder gleich

---

[1]) Gauss. Disqu. arithm. Sect. IV.

$$[r]\left(\frac{1}{1^{1-s}}-\frac{1}{(n-1)^{1-s}}+\frac{1}{(n+1)^{1-s}}-\frac{1}{(2n-1)^{1-s}}+..\right)$$
$$+[2r]\left(\frac{1}{2^{1-s}}-\frac{1}{(n-2)^{1-s}}+\frac{1}{(n+2)^{1-s}}-\frac{1}{(2n-2)^{1-s}}+..\right)$$
$$+\ldots.,$$

worin das letzte Glied den Koeffizient $\left[\frac{n-1}{2}\right]$ hat. Braucht man nun allgemein die Abkürzung

$$\frac{1}{p^{1-s}}-\frac{1}{(n-p)^{1-s}}+\frac{1}{(n+p)^{1-s}}-\frac{1}{(2n-p)^{1-s}}+\ldots \text{ inf. } = p_{1-s} \quad \text{(III)}$$

so heisst die vorige Gleichung

$$\frac{n^s}{-A} r_s = [r]\,1_{1-s}+[2r]\,2_{1-s}+[3r]\,3_{1-s}+\ldots. \quad \text{(IV)}$$

Setzt man jetzt in dieser für r nach und nach alle ganzen Zahlen 1, 2, 3, $\ldots\frac{n-1}{2}$, so erhält man folgendes System von Gleichungen:

$$\frac{n^s}{-A} 1_s = [1]\,1_{1-s}+[2]\,2_{1-s}+\ldots. \left[\frac{n-1}{2}\right]\left(\frac{n-1}{2}\right)_{1-s}$$
$$\frac{n^s}{-A} 2_s = [2]\,1_{1-s}+[4]\,2_{1-s}+\ldots. \left[\frac{n-1}{2}\right](n-1)_{1-s} \quad \text{(V)}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

deren Anzahl $= \frac{n-1}{2}$, und deren Repräsentant die Gleichung (IV) ist. Man erhält hieraus den

Lehrsatz: *Die Reihen* p_s, *deren Definition in Gleichung (III) gegeben ist, hängen linear von den Reihen* p_{1-s} *ab.*

Setzt man in (V) $s = \frac{1}{2}$, so wird, weil $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$, $A = -2$, und dann geht das System über in

$$0 = 1^{1/2}\left([1]-\frac{\sqrt{n}}{2}\right)+2^{1/2}[2]+\ldots.$$
$$0 = 1^{1/2}[2]+2^{1/2}\left([4]-\frac{\sqrt{n}}{2}\right)+\ldots.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Diese $\frac{n-1}{2}$ Gleichungen enthalten $\frac{n-1}{2}$ Unbekannte $1_{1/2}$, $2_{1/2}$, ... $(\frac{n-1}{2})_{1/2}$ und können daher nur bestehen, wenn die Determinante

$$\left\{\begin{array}{l} [1] - \frac{\sqrt{n}}{2}, [2] \cdot [3], \ldots \\ [2], [4] - \frac{\sqrt{n}}{2}, [6], \ldots \\ [3], [6], [9] - \frac{\sqrt{n}}{2}, \ldots \end{array}\right\} = 0 \qquad \text{(VI)}$$

ist, welche Gleichung einen neuen Zusammenhang der Funktionen [1], [2], ... $[\frac{n-1}{2}]$ darbietet.

Setzt man dann die Grössen [1], [2], ... als bekannt voraus, so können aus dem vorigen System von Gleichungen die Quotienten je zweier der Ausdrücke $1_{1/2}$, $2_{1/2}$, ... $(\frac{n-1}{2})_{1/2}$ bestimmt werden, so dass, wenn der Werth eines solchen Ausdruckes bekannt ist, auch alle übrigen als bekannt anzusehen sind. Diese Ausdrücke aber stellen die Reihen dar

$$\frac{1}{\sqrt{1}} - \frac{1}{\sqrt{n-1}} + \frac{1}{\sqrt{n+1}} - \frac{1}{\sqrt{2n-1}} + \ldots$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{n-2}} + \frac{1}{\sqrt{n+2}} - \frac{1}{\sqrt{2n-2}} + \ldots$$

. . . . . .

Ganz analoge Bestimmungen ergeben sich aus der Gleichung (II), welche leicht zu finden sind und daher übergangen werden mögen.

§. III.

Indem wir zum System (V) zurückkehren, machen wir über n folgende Voraussetzungen.

Es sei erstens n eine *Primzahl von der Form* $4m + 3$.

Bezeichnen wir ihre Reste mit R und die Nichtreste mit N, so ist jedesmal $n - N = R$. Geben wir daher beiden Seiten der das System (V) repräsentirenden Gleichung (IV) das positive Vorzeichen, wenn r ein R ist, dagegen das negative, wenn r ein N ist, und addiren alle Gleichungen (V), so ist die Summe links $\frac{n^s}{-A}(\Sigma R_s - \Sigma N_s)$. Auf der rechten Seite haben wir als Summe der ersten vertikalen Gliederreihe $1_{1-s}(\Sigma[R] - \Sigma[N])$. Für die übrigen Glieder liefert folgende einfache Betrachtung zum Ziel. Nehmen wir von jeder Reihe das p^{te} Glied, so ist die Summe aller p^{ten} Glieder gleich

$$p_{1-s}([p] \pm [2p] \pm \ldots \pm [rp] \pm \ldots)$$

Das allgemeine Glied $\pm [rp]$ in der Klammer hat das positive Zeichen, wenn r ein R ist, und das negative, wenn r ein N ist. Sind aber p und r beide Reste oder beide Nichtreste, so ist rp ein R; und ist p oder r ein Rest, die andere Zahl aber ein Nichtrest, so ist rp ein N. Somit, wenn p ein R, so ist [rp] entweder gleich + [R] oder + [N] = — [R], je nachdem r ein R oder N ist; folglich ist das Glied $\pm [rp] = + [R]$ jedesmal, sobald p ein R ist. Ist aber p ein N, so ist dieses Glied gleich — [R], und demnach ist die ganze Summe rechterhand gleich

$$\sum_1^{n-1} [R]\,(\Sigma R_{1-s} - \Sigma N_{1-s}),$$

und wir haben sonach die Gleichung

$$\frac{n^s}{-A}(\Sigma R_s - \Sigma N_s) = \sum_1^{n-1} [R]\,(\Sigma R_{1-s} - \Sigma N_{1-s}),$$

in welcher nur noch $\sum_1^{n-1} [R]$ zu bestimmen übrig bleibt. Setzt man zu diesem Zweck $s = \frac{1}{2}$, so wird $A = -2$, und folglich

$$\sum_1^{n-1} [R] = \frac{\sqrt{n}}{2}. \qquad \text{(VII)}$$

Löst man endlich noch die Summen auf, so erhält nun die vorige Gleichung folgende Form

$$\sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^s} - \frac{1}{N^s}\right) = \frac{(2\pi)^s n^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s \sin\frac{s\pi}{2}} \sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^{1-s}} - \frac{1}{N^{1-s}}\right) \quad \text{(VIII)}$$

Die Gleichung (VII) verdanken wir Gauss, welcher sie zuerst aus der Theorie der Gleichung $x^n - 1 = 0$ ableitete [1]) und später direkt bewies [2]). Indessen halte ich auch den obigen indirekten Beweis der Aufmerksamkeit nicht unwerth, da er ohne Hülfe imaginärer Grössen geleistet wurde.

Ex. Für $n = 7$ wird aus (VII)

$$\sin\frac{2\pi}{7} + \sin\frac{4\pi}{7} + \sin\frac{8\pi}{7} = \frac{\sqrt{7}}{2}$$

und aus (VIII)

$$1 + \frac{1}{2^s} - \frac{1}{3^s} + \frac{1}{4^s} - \frac{1}{5^s} - \frac{1}{6^s} + \frac{1}{8^s} + \ldots$$

$$= \frac{-A\sqrt{7}}{2 \cdot 7^s}\left(1 + \frac{1}{2^{1-s}} - \ldots\right)$$

Für $n = 3$ wird aus (VII) $\sin\frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ und aus (VIII)

$$1 - \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} - \frac{1}{5^s} + \frac{1}{7^s} - \ldots = \frac{-A\sqrt{3}}{2 \cdot 3^s}\left(1 - \frac{1}{2^{1-s}} + \ldots\right)$$

Ist zweitens n eine *Primzahl von der Form* $4m + 1$, so ist $n - N = N$, $n - R = R$. Es ist sogleich klar, dass alsdann $\sum_1^{n-1}[R] = 0$, $\sum_1^{n-1}[N] = 0$, und dass somit keine der Gleichung (VIII) analoge Bestimmungen erhalten werden.

---

[1]) Disqu. arithm. pag. 636.

[2]) Summatio quarund. serierum (Comm. Gott. Tom. I.)

§ IV.

Es sei n das *Produkt zweier ungeraden Primzahlen* n' und n'', so kann man alle Zahlen von 1 bis n — 1 in 8 Gruppen ordnen, nämlich

1. Reste von n' und n'' zugleich, R.
2. Nichtreste von n' und n'' zugleich, N.
3. Reste von n' und zugleich Nichtreste von n'', R_1.
4. Nichtreste von n' und zugleich Reste von n'', R_2.
5. Vielfache von n' und zugleich Reste von n'', R''.
6. Vielfache von n'' und zugleich Reste von n', R'.
7. Vielfache von n' und zugleich Nichtreste von n'', R_1'.
8. Vielfache von n'' und zugleich Nichtreste von n', R_2''.

Es ist unschwer zu zeigen, dass die Anzahlen der R, N, R_1, R_2 einander gleich sind. Man bringe nun die Vertikalreihen rechterhand im System der Gleichungen (V) in folgendes Schema:

r	R	N	R_1	R_2	R''	R'	R_1'	R_2''	
R	R	N	R_1	R_2	R'	R''	R_1'	R_2''	
N	N	R	R_2	R_1	R_1'	R_2''	R'	R''	(IX)
R_1	R_1	R_2	R	N	R_1'	R_2''	R'	R''	
R_2	R_2	R_1	N	R	R'	R''	R_1'	R_2''	

wobei alle Gleichungen ausgeschlossen wurden, deren Argument r ein Vielfaches von n' oder n'' ist

Unter der Voraussetzung, dass *der eine Faktor* n' *von der Form* $4m + 3$, *der andere* n'' *von der Form* $4m + 1$ sei, wird

$$n - R = R_2 \text{ und } n - N = R_1.$$

Nehmen wir daher im Schema (IX) die Reihen, in denen r ein R oder N ist, mit positivem, die Reihen aber, in denen r ein R_1 oder R_2 ist, mit negativem Zeichen und addiren, so erhalten wir auf gleiche Weise wie in §. III

$$\sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^s} + \frac{1}{N^s} - \frac{1}{R_1^s} - \frac{1}{R_2^s}\right) = \frac{(2\pi)^s n^{\frac{1}{2}-s}}{2\,\Gamma s \sin\frac{s\pi}{2}}$$

$$\sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^{1-s}} + \frac{1}{N^{1-s}} - \frac{1}{R_1^{1-s}} - \frac{1}{R_2^{1-s}}\right) \qquad (X)$$

wo die Glieder der unendlichen Reihen der Grösse nach zu ordnen sind. Ich mache hiebei noch aufmerksam, dass man auf diesem Weg zu der Gaussischen Bestimmung (VII) auch für das, wie angegeben, zusammengesetzte n gelangen kann.

Ex. $n = 15 = 3 \cdot 5$. Die Reste von 3 sind 1, 4, 7, 10, 13, die Reste von 5 sind 1, 4, 6, 9, 11, 14, also $R = 1, 4$, $N = 2, 8$, $R_1 = 7, 13$, $R_2 = 11, 14$, somit

$$1 + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} - \frac{1}{7^s} + \frac{1}{8^s} - \frac{1}{11^s} - \frac{1}{13^s} - \frac{1}{14^s} + \frac{1}{16^s} + \cdots$$

$$= \frac{(2\pi)^{1-s} 15^{\frac{1}{2}-s}}{2\,\Gamma s \sin\frac{s\pi}{2}} \left(1 + \frac{1}{2^{1-s}} + \ldots\right)$$

Ein ganz gleiches Resultat wie in (X) findet man, wenn man $n' = 4$, $n'' = 4m + 1$ annimmt und alle Gleichungen, deren Argument r ein Vielfaches von 2 ist, weglässt.

Ex. $n = 20 = 4 \cdot 5$. Die Reste von 4 sind 1, 5, 9, 13, 17, die Reste von 5 sind 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19, also $R = 1, 9$, $N = 3, 7$, $R_1 = 13, 17$, $R_2 = 11, 19$, somit

$$1 + \frac{1}{3^s} + \frac{1}{7^s} + \frac{1}{9^s} - \frac{1}{11^s} - \frac{1}{13^s} - \frac{1}{17^s} - \frac{1}{19^s} + \cdots$$

$$= \frac{(2\pi)^s 20^{\frac{1}{2}-s}}{2\,\Gamma s \sin\frac{s\pi}{2}} \left(1 + \frac{1}{3^{1-s}} + \ldots\right)$$

§. V.

Es sei n *eine Potenz von* 2, so findet man für $n = 4$ unmittelbar aus der ersten Gleichung in (V) die Bestimmung

$$1-\frac{1}{3^s}+\frac{1}{5^s}-\frac{1}{7^s}+\ldots$$

$$=\frac{\pi^s}{2^s\,\Gamma s\sin\frac{s\pi}{2}}\left(1-\frac{1}{3^{1-s}}+\frac{1}{5^{1-s}}-\ldots\right) \qquad \text{(XI)}$$

Diese zuerst von Prof. Malmsten [1]) aufgestellte Gleichung wurde ebenfalls, unabhängig von jenem, von Prof. Schlömilch [2]) angegeben und später auf einfache Art bewiesen [3]). Der Beweis von Malmsten gründet sich auf Eigenschaften bestimmter Integrale, und ebenso ein späterer Beweis von Hofr. Clausen [4]).

Die Annahme $n = 8$ gibt eben so leicht für die beiden Gleichungen $r = 1$ und $r = 3$ die Bestimmung

$$1+\frac{1}{3^s}-\frac{1}{5^s}-\frac{1}{7^s}+\frac{1}{9^s}+\ldots$$

$$=\frac{(2\pi)^s\sqrt{2}}{8^s\,\Gamma s\sin\frac{s\pi}{2}}\left(1+\frac{1}{3^{1-s}}-\frac{1}{5^{1-s}}-\ldots\right) \qquad \text{(XII)}.$$

Höhere Potenzen von 2 ergeben keinerlei neue Resultate.

§. VI.

Zur analogen Behandlung der Gleichung (II) übergehend, kann ich mich kürzer fassen und werde nur die Resultate angeben, indem ich für deren Herleitung auf die in den §. II bis V angewandten Methoden verweise.

Es sei n eine *Primzahl von der Form* $4m + 1$. Man bezeichne die Grösse $\cos\frac{2\pi r}{n}$ mit (r), so stellt die Summe $\sum_1^{n-1}(R) + \sum_1^{n-1}(N)$ die Hälfte der Summe (1) + (2) + ...

[1]) Theoremata nova de integr. def. Upsal. 1842.
[2]) Grunert, Archiv f. Math. Bd. XII, Nr. XXXV.
[3]) Schlömilch, Zeitschr. f. Math. Jahrg. III.
[4]) Gr. Arch. f. Math. Bd. XXX, Nr. XX.

$(n-1)$ dar und ist also nach einem bekannten Satz gleich $-\frac{1}{2}$ d. h.

$$\sum_{1}^{n-1}[(R)+(N)]=-\frac{1}{2}.$$

Setzt man aber in (II) $x=\frac{r}{n}$ und nimmt für r alle ganzen Zahlenwerthe von 1 bis $\frac{n-1}{2}$, addirt alsdann die Reihen, in denen r ein R von n ist, und subtrahirt von ihnen die Reihen, in denen r ein N ist, so erhält man sofort

$$\frac{n^s}{-B}\sum_{1}^{\infty}\left(\frac{1}{R^s}-\frac{1}{N^s}\right)=\sum_{1}^{n-1}[(R)-(N)]\cdot\sum_{1}^{\infty}\left(\frac{1}{R^{1-s}}-\frac{1}{N^{1-s}}\right).$$

Aus diesem folgt für $s=\frac{1}{2}$

$$\sum_{1}^{n-1}[(R)-(N)]=\frac{\sqrt{n}}{2}.$$

Diese Gleichung mit der obigen verbunden, gibt die Gaussischen Bestimmungen

$$\sum_{1}^{n-1}(R)=-\frac{1}{4}+\frac{\sqrt{n}}{4},\quad \sum_{1}^{n-1}(N)=-\frac{1}{4}-\frac{\sqrt{n}}{4}. \quad \text{(XIII)}$$

und ferner die Reihenanalogie

$$\sum_{1}^{\infty}\left(\frac{1}{R^s}-\frac{1}{N^s}\right)=\frac{(2\pi)^s n^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s\cos\frac{s\pi}{2}}\sum_{1}^{\infty}\left(\frac{1}{R^{1-s}}-\frac{1}{N^{1-s}}\right) \quad \text{(XIV)}$$

welche der für die Primzahlen der Form $4m+3$ angegebenen Gleichung (VIII) entspricht.

Ex. $n=5$ gibt $R=1, 4$, $N=2, 3$, also

$$1-\frac{1}{2^s}-\frac{1}{3^s}+\frac{1}{4^s}+\frac{1}{6^s}-..=\frac{(2\pi)^s 5^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s\cos\frac{s\pi}{2}}\left(1-\frac{1}{2^{1-s}}-...\right)$$

Es sei ferner n das *Produkt zweier Primzahlen* n' und n'', und zwar seien entweder beide von der Form $4m+3$

oder beide von der Form 4 m + 1 oder endlich $n' = 4$ und n'' von der Form 4 m + 3. Behält man die in §. IV angenommene Bezeichnung bei, so ist im ersten Fall

$$n - R = N_1, \quad n - N = R, \quad n - R_1 = R_2$$

und demnach

$$\sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^s} + \frac{1}{N^s} - \frac{1}{R_1^s} - \frac{1}{R_2^s}\right) = \frac{(2\pi)^s n^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}} \cdot \sum_1^\infty \left(\frac{1}{R^{1-s}} + \ldots\right) \quad \text{(XV)}$$

entsprechend der Gleichung (X). Das gleiche Resultat hat man in den beiden andern Fällen.

Ex. 1. $n = 21 = 3.7$. Die Reste von 3 sind 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, die Reste von 7 sind 1, 2, 4, 8, 9, 11, 15, 16, 18, also

$R = 1, 4, 16$, $N = 5, 17, 20$, $R_1 = 10, 13, 19$, $R_2 = 2, 8, 11$, woraus die Anwendung auf (XV) leicht zu machen ist.

Ex. 2. $n = 12 = 4.3$ gibt die Reste von 4: 1, 5, 9 und die Reste von 3: 1, 4, 7, 10, also $R = 1$, $N = 11$, $R_1 = 5$, $R_2 = 7$, somit

$$1 - \frac{1}{5^s} - \frac{1}{7^s} + \frac{1}{11^s} + \frac{1}{15^s} - \ldots = \frac{(2\pi)^s 12^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}} \left(1 - \frac{1}{5^{1-s}} - \ldots\right)$$

welche Gleichung neuerlich von Prof. Scheibner [1]) ohne Beweis mitgetheilt wurde.

Ist endlich n eine *Potenz von 2*, so erhält man unmittelbar aus der Gleichung (II) für $n = 2$

$$1 - \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} - \ldots = \frac{2 - 2^s}{2^s - 1} \cdot \frac{\pi^s}{2\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}} \left(1 - \frac{1}{2^{1-s}} + \frac{1}{3^{1-s}} - \ldots\right) \quad \text{(XVI)}$$

welche unter Beachtung der in §. I gegebenen Definition von c_s auch so geschrieben werden kann

---

[1]) Schlömilch, Zeitschr. f. Math. Jahrg. V, H. 4.

$$\frac{c^s}{c^{1-s}} = \frac{(2\pi)^s}{2\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}}.$$

Die Annahme $n = 8$ gibt für $r = 1$ und $r = 3$ die ähnliche Relation

$$1 - \frac{1}{3^s} - \frac{1}{5^s} + \frac{1}{7^s} + \frac{1}{9^s} - \ldots$$

$$= \frac{(2\pi)^s 8^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s \cos\frac{s\pi}{2}} \left(1 - \frac{1}{3^{1-s}} - \ldots\right) \qquad \text{(XVII)}$$

entsprechend der Gleichung (XII).

§. VII.

Wird in gleicher Weise fortgefahren unter der Voraussetzung, dass n eine aus *mehr als 2* ungeraden Primzahlen zusammengesetzte Zahl ist, so gelangt man auf folgende zwei Lehrsätze.

Lehrsatz I. *Es sei* $n = n' n'' \ldots n^{(m)}$ *eine aus den ungeraden Primzahlen* $n', n'', \ldots n^{(m)}$ *zusammengesetzte Zahl und es bezeichnen* $R_m, R_{m-1}, \ldots R_1, R_0$ *Zahlen, welche bezüglich Reste von* $m, m-1, \ldots 1, 0$ *aus jenen Primfaktoren und durch keinen von ihnen theilbar sind. Setzt man alsdann*

$$\sum_1^\infty \left(\frac{1}{R_m^s} - \frac{1}{R_{m-1}^s} + \frac{1}{R_{m-1}^s} - \ldots \pm \frac{1}{R_1^s} \mp \frac{1}{R_0^s}\right) = F(s),$$

so ist

$$F(s) = \frac{(2\pi)^s n^{\frac{1}{2}-s}}{2\Gamma s \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(\frac{s\pi}{2}\right)} F(1-s),$$

wobei man cos oder sin zu nehmen hat, je nachdem n *von der Form* $4p + 1$ *oder* $4p + 3$ *ist.*

Lehrsatz II. *Zahlen, welche nicht nur aus den ersten,*

sondern aus höhern Potenzen der Primzahlen n', n'', ... $n^{(m)}$ *zusammengesetzt sind, geben keinen vom vorigen verschiedenen Satz.*

Indem ich die Konsequenzen, welche sich aus diesen beiden Sätzen für die Theorie der Kreistheilung ergeben, übergehe und hier abschliesse, bemerke ich nur noch, dass wenn man die Operationen, welche im Vorstehenden mit der Entwicklung der harmonischen Reihen vorgenommen wurden, auf die allgemeine Fourier'sche Reihe überträgt, Theoreme erhalten werden, die eine neue Verbindung der Funktionenlehre mit der Theorie der Zahlen zeigen. Ich verspare aber die vollständige Bekanntmachung dieses Gegenstandes auf eine andere Gelegenheit.

PHYSIK.

Die Empfindlichkeit des Augenpaars für Doppelbilder.

Von Dr. Fr. Burckhardt.

Als *Wheatstone* die Einrichtung des nunmehr allbekannten, in theoretischer wie praktischer Hinsicht gleich interessanten Instrumentes, des *Stereoskopes*, zuerst bekannt machte, benützte er einige fundamentale Beobachtungen, um die Lehre von den identischen Netzhautstellen anzugreifen. Seine Einwendungen sind von den verschiedensten Seiten widerlegt worden. Aehnliche Einwürfe wurden von *Rogers* in seinen Observations on binocular vision in Silliman J. (2) XXI. 80—95, 173—189 und 439 gemacht. *Dr. P. L. Panum* hat in seiner vortrefflichen Abhandlung: *„Physiologische Untersuchungen über das Sehen mit zwei Augen, Kiel 1858,"* ein besonderes Kapitel den Bedingungen und Ursachen des Einfachsehens von Contouren, welche nicht correspondierende Netzhautpunkte beider Augen treffen, gewidmet. Er geht dabei von einer einfachen Beobachtung aus, über welche er Folgendes sagt:

„Zeichnet man auf ein Blatt Papier zwei Parallellinien, die von einander etwa 3 Millimeter entfernt sind, für das linke, und in passender Entfernung zwei andre, welche etwa

2 Millimeter von einander entfernt sind, für das rechte Auge, alle senkrecht zur Visierebene, und combiniert die beiden Linienpaare mittelst des Stereoskops oder irgend einer andern, gleiche Dienste leistenden Vorrichtung, so zeigt das Sammelbild zwei Linien, von denen die rechte vorn, die linke aber schräg hinten liegt. Nach der Mittheilung verschiedener Beobachter ist dieses Bild der Tiefendimension ganz rein und ohne Nebenbilder; man sieht nach ihnen entschieden und unzweifelhaft nur zwei Linien, obgleich nur eine Linie des linken Feldes mit einer der Linien des rechten Feldes gleichzeitig auf wirklich und vollständig identische Netzhautstellen fallen kann."

Nun liegt die Frage nahe, wie gross kann der Unterschied der Entfernungen zwischen den Parallelen werden, ohne dass das Augenpaar aufhört, ein einfaches Sammelbild wahrzunehmen? Darauf antwortet *Panum* folgendermassen:

„Bei Anwendung gewöhnlicher Linsenstereoskope finde ich, dass zwei Doppellinien, deren Abstände um 2 Millimeter von einander differieren, leicht und unfehlbar im gemeinschaftlichen Gesichtsfelde beim binoculären Sehen mit einander verschmelzen. Beträgt der Unterschied der Abstände 2 Millimeter, so ist das Verschmelzen auch noch vollkommen möglich; bei einer Differenz von 3 Millimetern sehe ich aber schon immer Doppelbilder. Professor *Karsten* gelang ein vollständiges Verschmelzen noch bei dieser Differenz der Abstände; bei einem Unterschiede von 4 Millimetern aber traten die Doppelbilder entschieden auf."

„Berechnet man hienach die entsprechenden Grössenverhältnisse im Netzhautbilde, den Abstand der vereinigt gedachten Knotenpunkte des Auges von der Retina gleich 12 Millimetern gesetzt, so beträgt diese für eine Differenz von 2 Millimetern im Objecte 0,052 Millimeter im Netzhautbilde, für eine Differenz von 3 Millimetern im Objecte

0,078 Millimeter im Netzhautbilde, und für eine Differenz von 4 Millimetern im Objecte 0,104 Millimeter im Netzhautbilde. (Der Abstand des Objects von den vereinigt gedachten Knotenpunkten des jederseitigen Auges betrug 460 Millimeter.) Da nun die Breite der Zapfen der Netzhaut zwischen 0,0045 und 0,0067 Millimetern schwankt, die der Stäbchen aber 0,0018 Millimeter beträgt, so scheint der Grenzwerth der Breite von 15—20 Zapfen einigermassen zu entsprechen und für verschiedene Individuen scheint der Unterschied der Grösse, bei welcher die Doppelbilder das Verschmelzen zum einfachen Bilde ablösen, 0,026 Millimeter im Netzhautbilde nicht zu übersteigen." — „Für horizontale Linien scheinen die Grenzwerthe etwas geringere Grösse zu haben." — *„Beim Sehen mit zwei Augen vermittelt also eine Netzhautparthie* (von dem Durchmesser von reichlich 15 Zapfenbreiten) *mit einem entsprechenden Netzhautpunkte des andern Auges noch eine einheitliche Empfindung,* während jedes Auge für sich schon die Distanz senkrechter paralleler Linien von weniger als einer Zapfenbreite im Netzhautbilde gesondert zu erkennen vermag."

„Es *kann* also eine einfache Ortsempfindung nicht nur durch je zwei *Punkte* beider Netzhäute, die man identische oder correspondierende zu nennen pflegt, vermittelt werden, sondern ein jeder empfindende Punkt der einen Retina kann mit einer gewissen Anzahl zusammenliegender Punkte der andern Retina eine einfache Ortsempfindung geben. Wenn man also diejenigen Netzhautpunkte beider Augen, die zusammen eine einfache Empfindung geben, correspondierende nennen will, so muss man sagen, dass jeder Netzhautpunkt mehrere correspondierende Punkte oder einen *correspondierenden Empfindungskreis* im andern Auge habe."

Panum betont in einer neuern Arbeit [1]), dass die ein-

[1]) Arch. f. Anat. u. Phys. 1861. I. 68—111.

fache Ortsempfindung in diesen Netzhautparthieen vermittelt werden *kann*, nicht *muss*, wie er es selbst durch zahlreiche Versuche nachgewiesen habe, und weist damit die Bedenken und Einwendungen ab, welche ihm von Seiten *Hasners* [1]) und *Volkmanns* [2]) gemacht worden, welche aber allerdings dadurch noch nicht beseitigt sind.

Es giebt allerdings Fälle, in welchen man einfach sieht, obwohl differente Netzhautstellen getroffen werden, und ebenso ist sicher, dass die Differenz ein nach den Individuen verschiedenes, immerhin aber nicht sehr bedeutendes Mass nicht überschreiten darf, ohne die Wahrnehmung von Doppelbildern zu vermitteln.

Panum will nun das Vermögen des Sehapparates, trotz der Affection differenter Stellen einfache Bilder wahrzunehmen, der Physiologie *erobern*, d. h. er will das Vermögen als Nerventhätigkeit ansehen und nicht als das Resultat der Erziehung des Sehapparats, als *Angewöhnung*.

Dieser Theorie möchte ich mich auch widersetzen, wozu mich mein für Doppelbilder sehr empfindliches Auge berechtigt. Ich will deshalb zuerst den Grad der Empfindlichkeit meiner Augen für Doppelbilder bestimmen.

Wenn beide Augen einen kleinen, scharfen Punkt, oder aber eine scharfe, aber dünne Linie, einen feinen schwarzen Faden, welcher senkrecht auf der Visierebene steht, fixieren, und man bewegt vor oder hinter dem fixierten Punkte eine feine Nadel hin und her, so erscheint sie im Doppelbilde, und zwar ist das Doppelbild um so divergenter, je weiter sich die Nadel vom fixierten Punkt, beziehungsweise vom Horopter entfernt, und um so weniger divergent, je näher sich die Nadel dem Horopter befindet, wie diess allgemein bekannt ist. Bewegt man die Nadel

---

[1]) Abh. der Böhm. Gesellschaft (V). 10. 25—84.

[2]) Grsefe Archiv. V. 2. 1—100.

so, dass sie, immerhin senkrecht auf die Visierebene, auf der Axe des einen Auges bleibt, so fällt auch der eine Theil des Doppelbildes mit dem fixierten Faden zusammen, der andre aber fällt daneben. Nun kann man die Nadel dem fixierten Faden so nähern, dass man eben noch oder eben nicht mehr ein Doppelbild wahrzunehmen im Stande ist, und aus der Entfernung des Auges und der Nadel vom fixierten Faden den Winkel, unter welchem das Doppelbild erscheint, und daraus die Entfernung der beiden Retinapunkte berechnen, welche noch die Empfindung eines Doppelbildes hervorrufen können.

Es ist hiebei klar, dass man die Nadel eben so gut an einer andern Stelle beobachten könnte, als gerade auf der Augenaxe, und die Beobachtung müsste dasselbe ergeben. Immerhin aber sind, wie schon die anatomische Anordnung der Netzhauttheile erwarten lässt und wie zahlreiche Beobachtungen ergeben, die Doppelbilder genau am Pole des Auges am deutlichsten wahrzunehmen, und da es sich gerade darum handelt, mit möglichster Genauigkeit den Grad der Empfindlichkeit für Doppelbilder zu bestimmen, so muss ich auch solche Doppelbilder wählen, welche auf möglichst empfindlichen Stellen der beiden Netzhäute hervorgebracht werden.

Die beiden Augen A und B richten sich bei aufrechter Haltung des Kopfes auf einen scharfen Strich, der in C die Visierebene senkrecht durchschneidet, wobei angenommen wird, C sei von A und B gleich weit entfernt. Auf der Axe BC, deren Länge 300 Millimeter beträgt, befindet sich die Nadel 1 Millimeter von C entfernt, dem Auge näher in D. Bei dieser Stellung der zu beobachtenden Gegenstände war es mir noch möglich, ein Doppelbild wahrzunehmen. Das eine der beiden Bilder deckt den Strich. Die Entfernung der beiden Augenmittelpunkte für mein Augenpaar beträgt, wie ich in den Verhandl. der naturf. Ge-

sellschaft in Basel I. 1. 142 nachgewiesen habe, 64,55 Millimeter. Aus diesen Grössen lässt sich nun berechnen, dass die beiden Punkte, welche noch die Wahrnehmung eines Doppelbildes gestatten und von denen natürlich jeder einem Auge angehört, um einen Winkel von einander abstehen, der nicht grösser als 2½ Minuten ist.

Setzt man nun, mit *Panum*, den Abstand der vereinigt gedachten Knotenpunkte des Auges von der Retina gleich 12 Millimetern, so ergiebt sich als Entfernung der beiden Punkte 0,00873 Millimeter.

Diese so geringe Entfernung ist aber, meiner Ansicht nach, noch kein Grenzwerth. Vielleicht vermöchte das Auge seine Empfindlichkeit noch einigermassen zu üben. Die beobachteten Gegenstände selbst sind nicht so dünn, dass nicht sie selbst auf der Retina eine bestimmte Breite einnähmen.

Die feine Nadel, deren ich mich bediente, misst gegen die Spitze hin wohl 0,1 Millim., der feine Strich wohl 0,067 Millim. in der Breite; dieselben nehmen daher selbst schon Sehwinkel von 45 Sekunden und von 1 Minute ein oder auf der Retina eine Breite von 0,00262 und 0,00349 Millimeter, als Zwischenraum zwischen den beiden Doppelbildern erhielte man sonach

$$0{,}00873 - \left(\frac{0{,}00262 + 0{,}00349}{2}\right) = 0{,}00567 \text{ Millim.}$$

Es ist also mein Augenpaar im Stande, dann noch ein Doppelbild wahrzunehmen, wenn der Winkelabstand der beiden Retinapunkte etwa 1 Minute, der absoluten Grösse nach 0,00567 Millimeter beträgt. Wer sich im Sehen von Doppelbildern üben will, der wird es ganz gewiss noch weiter bringen; denn ich selbst habe, wie gesagt, bei den angegebenen Entfernungen noch nicht die Empfindung, die Grenze erreicht zu haben. Aber gesetzt auch, die Grenze wäre erreicht, so hätte der Empfindungskreis des Einen

Auges, welcher einem Punkt des andern Auges entspricht, einen nur sehr kleinen Durchmesser, bei welchem jedenfalls von 15 Zapfen keine Rede ist.

Wenn ich nun mit Hilfe des Stereoskopes zwei Bilder, z. B. parallele Linien, welche einen etwas verschiedenen Abstand haben und zwar nur einen so grossen, dass die Sehwinkeldifferenz nur 1 Minute beträgt, so sehe ich die Linien immer combiniert. Daraus folgt nun mit Bestimmtheit, dass der Punkt a des einen Auges mit dem Punkt b des andern bald die Empfindung eines Doppelbildes, bald die eines einfachen einleiten *kann*. Man kann die beiden Augen in solche Verhältnisse bringen, dass die Empfindlichkeit für Doppelbilder eine sehr hohe ist, dass das Augen*paar* eine Schärfe in der Wahrnehmung der Doppelbilder besitzt, ähnlich oder gleich der, welche einem Auge allein im Unterscheiden zweier naher Punkte zukommt, oder auch in solche Verhältnisse, bei welchen sehr differente Punkte einfach empfinden. Sind nun beide einander entgegengesetzten Wahrnehmungen einfache Nerventhätigkeit? Oder tritt nicht bei der Wahrnehmung der Einzelbilder trotz der Affection differenter Stellen ein neues, nicht in dem Sehapparate liegendes Moment hinzu? Werden diese verschiedenen Empfindungsweisen einfacher und ungezwungener erklärt durch die Annahme, dass beide Möglichkeiten im Sehapparate selbst sich befinden, oder dadurch, dass man sich nach einem ausserhalb desselben liegenden Erklärungsgrunde umsieht? Die Verschmelzung der Eindrücke differenter Netzhautstellen beruht auf einer *geistigen Thätigkeit*.

Die Versuche, welche ich zur Bestätigung dieser Thatsache angestellt habe, sind von der einfachsten Art und von Jedem leicht zu wiederholen. Zwar ziehe ich im Allgemeinen vor, binoculare Versuche ohne irgend welche andere Vorrichtung zu machen, indessen, da sie sich an die

Panum's anschliessen, und diese mit einer stereoskopischen Vorrichtung gemacht sind, so bediente auch ich mich des gewöhnlichen Linsenstereoskopes. (Ich kann hiebei nicht umhin, den Wunsch auszusprechen, dass bei der Publikation stereoskopischer Zeichnungen die beiden Figuren möchten in etwas geringern Abstand gezeichnet werden, als die Entfernung der beiden Augen beträgt, indem dadurch die Beobachtung mit dem Stereoskop nicht wesentlich erschwert, die Beobachtung ohne Stereoskop aber wesentlich erleichtert wird.) Ich theile einige der angestellten Versuche mit:

1) Ich zeichne zwei parallele Linien, die für das linke Auge einen Abstand von 3, für das rechte einen Abstand von 4 Millimetern haben. Bei der Combination sehe ich entweder

a) beide Bilder zusammenfallen, natürlich nicht in derselben Entfernung vom Auge; oder bei aufmerksamer Beobachtung

b) erscheinen 3 Linien, dieses jedoch seltener, wenn beide Linien schwarz und gleich stark gezeichnet sind.

2) Eine der 4 Linien wird nun roth gezeichnet. Da treten immer oder beinahe immer 3 Linien auf, und zwar eine rothe und eine schwarze in unmittelbarer Nähe, und in grösserer Entfernung davon eine schwarze.

3) Ich zeichne für das linke Auge einen Kreis, dessen Radius 12 Millimeter, und einen zweiten für das rechte Auge mit einem Radius von 13 Millimeter, beide schwarz. Fixiere ich nun den Mittelpunkt, so combinieren sich beide Kreise, fixiere ich einen Punkt, wo der horizontale Durchmesser den Kreis durchschneidet, so erscheint mir der Theil des Kreises, welcher diametral entgegengesetzt ist, doppelt, also selbst auf einem seitlichen Theile des Gesichtsfeldes.

4) Ist aber der grössere Kreis roth und ich fixiere den Mittelpunkt, so sehe ich einen von rothem Rand um-

säumten schwarzen Kreis. Und noch deutlicher doppelt erscheint ein Theil des combinierten Bildes, wenn ich den Endpunkt des horizontalen Diameters fixiere.

5) Zeichne ich einen Kreisbogen, dessen Radius 64 Millimeter, einen andern, dessen Radius 55 Millimeter und deren Sehnen 43 Millimeter lang sind, so werden sie, wenn beide schwarz sind, vollkommen combiniert, nicht mehr, wenn der eine davon roth gezeichnet ist. Erhält jeder der beiden Bogen seine Sehne, so sehe ich bald die Sehne, bald den Bogen doppelt, je nach dem fixierten Punkt.

6) Zwei gerade Linien, von welchen die eine für das rechte, die andere für das linke Auge gezeichnet ist. weichen von der Senkrechten zur Visierebene jede um $3\frac{1}{2}^{\circ}$ die eine rechts, die andere links ab. Sind beide schwarz, so lassen sie sich zur Noth combinieren, ist eine davon roth, so lassen sie sich nicht mehr combinieren.

7) Wenn ich die Projectionen einer stark abgestumpften Pyramide so zeichne, dass den schwarzen Projectionslinien der einen, rothe in der andern und umgekehrt entsprechen, so erscheint die Grundfläche mit doppelten Seiten (senkrecht zur Visierebene), wenn die Abstumpfungsfläche, und letztere doppelt, wenn die Grundfläche einfach gesehen wird.

8) Hieran reiht sich eine anders gedeutete und zur Erklärung der Glanzerscheinung von *Dove* [1]) mitgetheilte Beobachtung. Statt nämlich in der oben angegebenen Weise die Linien verschiedenfarbig zu sehen, kann man sich mit Erfolg auch farbiger Gläser bedienen. Bevor das Stereoskop Salonspielzeug war, und die Photographien, welche allerdings ausserordentliche Illusion hervorzubringen vermögen, verbreitet waren, bediente man sich fast ausschliesslich weisser Zeichnungen auf schwarzem Grunde. Betrach-

[1]) Pogg. Annal. I. XXXIII, 169 ff.

tet man das rechte Bild durch ein blaues, das linke durch ein rothes Glas, so wird nicht ein mit violetten Linien begrenztes Sammelbild gesehen, sondern die rothen und blauen Linien liegen neben einander, auch bei solchen Figuren, bei welchen ohne Anwendung farbiger Gläser nur ein Relief mit einfachen Linien erscheint. Wer nie geglaubt hat, dass er eigentlich zwei verschiedene Bilder combiniere, der wird sich der Verschiedenheit auf diesem Wege bewusst. Wird aber nur eine einfache weisse Linie auf schwarzem Grunde in dieser Weise betrachtet, so erscheint sie nicht etwa als aus zwei neben einander liegenden Linien zusammengesetzt, sondern man sieht die Linie, wenn die Farben sehr verschieden sind, bald in der einen, bald in der andern, indem eine Farbe die andere in der Richtung der Linie verdrängt.

Aus allen beschriebenen Versuchen geht nun unzweideutig hervor, dass verschiedene Färbung der Linien wesentlich dazu beiträgt, das wirkliche Vorhandensein der Doppelbilder deutlich zu machen in zahlreichen Fällen, wo gleichfarbige Linien zu einem einfachen Bilde verschmelzen können. Sollten diese Versuche mit *Panum's* Annahme vereinigt werden, so müsste ferners angenommen werden, dass die Empfindungskreise für blos räumlich verschiedene, der Farbe nach aber gleiche Eindrücke grösser seien, als für Eindrücke, welche sowohl räumlich als qualitativ verschieden sind.

Allein nicht in Uebereinstimmung damit zu bringen ist die Thatsache, die weder mir allein, noch zuerst aufgefallen ist, die mir aber bei allen und jeden binocularen Versuchen folgt, dass es ganz in meiner Willkühr steht, lineare Figuren unter dem Stereoskop zu combinieren oder als Doppelbilder zu sehen. Selbst bei vortrefflichen Photographien, bei welchen die meisten Beobachter kaum Doppelbilder wahrnehmen, sehe ich oft beim Fixieren entfernter Gegen-

stände die nähern doppelt und ebenso umgekehrt. Dazu aber habe ich meinem Sehapparat keine Gewalt angethan, sondern ich habe ihn in einer Richtung, welche der des täglichen Lebens genau entgegengesetzt ist, geübt. Durch diese Uebung habe ich zwar nicht das Körpersehen verlernt, da es noch mit vielen andern Verhältnissen zusammenhängt, allein sie befähigt mich, mich von einer Gewohnheit loszusagen, die begreiflicherweise den meisten Menschen so sehr eingewurzelt ist, dass *Panum* sie selbst für angeboren hält. Was ich mir aber durch Uebung und sorgfältige Beobachtung *ab*gewöhnen kann, das darf ich auch als durch *An*gewöhnung erworben betrachten. Einer angebornen Nervenfunktion kann ich mich nicht entäussern.

Umgekehrt aber ist es namentlich für scharfsichtige Augen anfangs nicht möglich oder schwer, im Stereoskop lineare Figuren zu combinieren und die dritte Dimension wahrzunehmen; es gelingt erst nach einigen Versuchen. Auch bleibt dann nicht selten eine eigenthümliche Anstrengung beim Stereoskopieren übrig. Die Wahrnehmung der Differenz nicht correspondierender Netzhauteindrücke ist die ursprüngliche, die Combination derselben aber die sekundäre Erscheinung.

Wenn nun der Ausdruck, dass ein Empfindungskreis des einen Auges mit einem Punkt des andern eine einfache Empfindung vermitteln könne, eine andere Bedeutung haben soll, als die, dass ein in gewöhnlicher und natürlicher Weise erzogenes Auge beim Stereoskopieren die Doppelbilder erst wahrnehme, wenn sie eine gewisse Divergenz erreicht haben, so stimmt er nicht mit zahlreichen Erfahrungen. Hat er aber nur diese Bedeutung, so ist die Wahrnehmung der Tiefendimension, als auf einem psychischen Acte beruhend, für die Physiologie nicht erobert.

Wie nun die Wahrnehmung der dritten Dimension entsteht, kann ich wohl übergehen, da es von *Volkmann* besser gesagt worden ist, als ich es zu sagen vermöchte.

Im Zusammenhang mit dem Gesagten steht folgender Versuch:

9) Ich zeichne die Projectionen einer regelmässigen sechsseitigen Pyramide für beide Augen und ziehe in beiden Projectionen die Durchmesser des Secksecks, alle Linien gleich stark, so dass keine von der andern ausgezeichnet ist. Combiniere ich diese beiden Bilder, so kann ich zweierlei Körperbilder erhalten, je nachdem ich die Augenachsen sich etwas weiter oder näher kreuzen lasse. Werden nämlich die Durchmesser der linken Figur mit den Seitenkanten der rechten vereinigt und die Seitenkanten der linken mit den Durchmessern der rechten, so erscheint nicht mehr die einfache Pyramide, welche man deshalb erwarten sollte, weil man deren Projectionen gezeichnet hat, sondern man sieht eine Doppelpyramide, d. h. eine hohle und eine erhöhte über demselben Sechseck, eine Pyramide, deren Achse schief, nicht rechtwinklig die Bildebene durchschneidet. Der Versuch gelingt für etwas geübte Augen ganz leicht, wenn man die Spitze der Pyramide nicht zu sehr von dem Mittelpunkt des Sechseckes entfernt.

Für ganz ungeübte Augen aber gelingt er beinahe unfehlbar, wenn man irgend zwei Liniengruppen, also z. B. die Durchmesser der linken und die Kanten der andern Figur durch irgend etwas auszeichnet, indem man sie in anderer Farbe, oder punktiert, oder in anderer, nicht einmal sehr verschiedener Stärke zeichnet. Die geringfügigsten Unterschiede in den geometrisch absolut gleichen Projectionen können sonach bald zur Wahrnehmung des einen, bald zur Wahrnehmung des andern Reliefs Veranlassung geben. Liegen der Mittelpunkt des Sechseckes und die Spitze der Pyramide weit aus einander, so kann die einfache gerade Pyramide gar nicht mehr wahrgenommen werden, sondern es erscheint immer die schiefe Doppelpyramide.

METEOROLOGIE.

Meteorologische Uebersicht des Jahres 1860.

Von Hrn. Rathsherr Peter Merian.

(Den 27. Februar 1861.)

Die aus den täglichen höchsten und niedrigsten Thermometerständen abgeleiteten Mitteltemperaturen sind folgende:

Januar	+	2°, 8 R.
Februar	—	0 , 9
März	+	2 , 8
April	+	6 , 1
Mai	+	11 , 7
Juni	+	12 , 9
Juli	+	13 , 3
August	+	13 , 2
September	+	10 , 9
October	+	7 , 8
November	+	2 , 3
December	+	1 , 0
Jahr	+	7°, 0 R.

Die Vergleichung mit der S. 338 des II. Bandes der Verhandlungen mitgetheilten dreissigjährigen Uebersicht er-

zeigt vorerst den Monat Januar als ungewöhnlich warm, um 3°,3 das allgemeine Mittel übersteigend. Wir finden in der Reihe nur bei dem Januar 1853 mit 3°,0 und bei dem höchst ungewöhnlichen Januar 1834 mit 5°,1 eine höhere Mitteltemperatur. Februar, März und April sind hingegen kalt, indem der erstere um 2°,1, der März, diessmal gerade gleich warm wie der Januar, um 0°,9, der April um 1°,4 hinter dem allgemeinen Mittel zurückbleibt. Im Mai erhebt sich die Temperatur wieder um 0°,7 über das dreissigjährige Mittel. Die folgenden Monate vom Juni bis zum November bleiben aber sämmtlich zurück. Juni um 1°,1, besonders stark der Juli um 1°,8. In der dreissigjährigen Reihe finden wir nur den Juli 1841 eben so kalt, und den Juli 1840 mit 13°,0 noch kälter. August, 1°,5 tiefer stehend als das allgemeine Mittel, ist ebenfalls verhältnissmässig sehr kalt. September bleibt um 1°,0 zurück, October um 0°,3 und November um 1°,3. Der December endlich ist etwas wärmer als das dreissigjährige Mittel. Die mittlere Temperatur für das ganze Jahr 7°,0 bleibt um 0°,6 hinter der allgemeinen Mittelzahl zurück.

Der höchste Thermometerstand wurde beobachtet den 26. Juni mit 24°,6, der niedrigste den 11. März mit — 9°,2. Es sind das beides keine bedeutenden Extreme.

Regen ist gefallen an 162 Tagen, Schnee an 39. Zieht man von der Summe die 14 Tage ab, an welchen Regen und Schnee zugleich gefallen ist, so erhalten wir 187 Tage mit atmosphärischen Niederschlägen, eine unverhältnissmässig hohe Zahl, welche in den letzten 30 Jahren niemals erreicht worden ist. Das allgemeine Mittel der Tage mit atmosphärischen Niederschlägen ist blos 148. Man hat sich also nicht mit Unrecht über die regnerische Witterung von 1860 beklagt. Ungeachtet des so häufigen Regens weicht die Anzahl der fast ganz bedeckten Tage 128 nur unbedeutend von der allgemeinen Mittelzahl 124 ab. Gefrorner

Regen wurde an 2 Tagen, Riesel ebenfalls an 2, Hagel an 3, Gewitter an 12 Tagen beobachtet. Die letzte Zahl ist geringer als die 17 Gewittertage, welche im Mittel eintreten.

Der mittlere Rheinstand am Pegel der Rheinbrücke betrug 7,45 Schweizer Fuss, ein höherer Stand als alle, welche seit dem mittlern Stand von 1831, der 8′,10 betragen hat, beobachtet worden sind. Der allgemeine Wassermangel und die Abnahme der Quellen, worüber in den letzten Jahren namentlich während 1857 und 58 Klagen erhoben worden sind, hat auch zusehends abgenommen. Der höchste Rheinstand trat ein den 12. September mit 14′,5; der niedrigste den 26. Februar mit 2′,7.

Der mittlere Barometerstand um 1 Uhr Nachmittags, auf 0° R. und den Standpunkt der frühern Beobachtungen reduzirt, ist 27″,2‴,89 Pariser Mass, um 0‴,65 niedriger als das allgemeine Mittel. Seit 1829 weist bloss das Jahr 1853 mit 27″,2‴,61 einen noch niedrigern mittlern Barometerstand auf. Der höchste Barometerstand mit 27″,9‴,75 wurde beobachtet den 8. Januar um 8½ Uhr Vormittags, der niedrigste mit 26″,5‴,07 den 9. December um 7 Uhr Vormittags. Beides sind keine ungewöhnliche Extreme. Das barometrische Mittel um 9 Uhr Morgens steht um 0‴,35 höher als dasjenige von 3 Uhr Nachmittags. Dieser Unterschied ist geringer als gewöhnlich, da er im Mittel auf 0‴,38 ansteigt. Es steht das im Zusammenhange mit dem regnerischen Charakter des Jahrs.

GEOLOGIE.

Den 15. Mai 1861. Herr Rathsherr Peter Merian zeigt ein neulich für die naturhistorische Sammlung erworbenes schönes Exemplar von *Andrias Scheuchzeri*, Tschudi, aus den Kalkschiefern von Oeningen vor.

Den 5. Juni 1861. Derselbe legt einen wohlerhaltenen Backzahn vor von *Halitherium Studeri*, H. v. Mey. aus dem Muschelsandstein der Gegend von Lenzburg, welchen unsere Sammlung, nebst verschiedenen andern Versteinerungen aus jener Gegend, von Hrn. Nationalrath *Rud. Ringier* zum Geschenk erhalten hat. Rippen und Wirbel jenes Wallthiers der Tertiärzeit werden viel häufiger angetroffen als die Zähne.

Der obere Jura zu Oberbuchsiten; eine geologische Skizze.

Von Herrn Pfarrer R. Cartier.

(Den 15. Mai 1861.)

Wir beanspruchen für diese Abtheilung jenen Theil unseres Jura, wo mit Quenstedt zu reden eine lichtere Farbe der Gebirgsmassen beginnt; wir rechnen daher Alles

dahin, was in hiesiger Gegend unten durch den Callovien und oben durch das Terrain siderolithique begränzt wird.

Es dürften wohl wenige Gegenden im Jura sich zeigen, die wie die hiesige, wenn auch nicht in grossen Profilen aufgeschlossen, doch so schön in ununterbrochenem Zusammenhange uns die verschiedenen Etagen des obern oder weissen Jura entfalten und somit ein sicheres Bild von der wahren Aufeinanderfolge der Schichten desselben geben. Ein Punkt, wo die Regelmässigkeit ihrer Bänke unterbrochen ist, dürfte zur Berichtigung irriger Ansichten beitragen.

Zwei Abtheilungen, weithin durch ihre obern Bänke dem prüfenden Auge blosgelegt und meistens durch spärlichen Pflanzenwuchs nur stellenweise bedeckt, dienen, bequem sich dabei zu orientiren und die andern Abtheilungen dieser Juraparthie, welche nur wenig und da, fast nur wie zufällig durch die Bergwasser u. s. w. aufgeschlossen sind, herauszufinden.

Es bilden sich dadurch zwei Hauptabtheilungen unseres obern Jura, wie auch an andern Orten: eine graue, thonige und eine weisse, kalkige, entsprechend der Eintheilung Thurmanns — Oxfordthone und Portland.

Wenn wir so tief als möglich in diesen Schichtenkomplex eindringen wollen, so folgen wir einem Bergbache, der sich seit Jahrhunderten sein Bett immer tiefer in die grauen Schichten eingegraben hat, und wir haben unsere tiefste oder

erste Parthie.

Das enge Bett enthüllt etwa bis 20′ dieser Abtheilung wohlgeschichteter Bänke, von 1—1½′ Dicke; die Farbe ist grau und spricht für ihren starken Thongehalt. Nur eine Bank gegen oben ist weiss und thonfrei. In der Tiefe sind die einzelnen Bänke durch 1—2″ dicke Bänkchen

schwarzen Mergels getrennt, oben aber liegen sie fest auf einander.

Wegen der Unzugänglichkeit dieser Stelle hält es schwer, sich eine reiche Ausbeute ihrer Einschlüsse zu sammeln, doch findet sich nie eine Spur, die auf den Callovien hindeutete.

Pecten velatus, Quenstedt und

Pecten ähnlich den pecten lens;

Terebrateln, eine gestreifte und eine biplikate;

Pentacrinites subteres; Quenstedt.

Rhabdocidaris Cartieri; Desor, und besonders

Ammonites biplex; Quenstedt.

Alle diese kommen nur verkalkt vor, oft mit gut erhaltener Schale.

Ueber diesen festen Bänken erscheint an einer aufgedeckten Stelle ein thoniger Mergel, der an der Luft gelblicht anläuft, auf seinen Eisengehalt hinweisend, doch ist ein Stückchen Schwefelkies selten, fast alles ist durch Oxydation in Brauneisenstein umgewandelt. So erscheinen auch die Petrefakten dieses Mergels, nur schade, dass sie oft durch diese Verrostung bis zur Unkenntlichkeit entstellt sind. Es sind folgende:

Therebratula impressa. Quenstedt.

Ammon. alternans. Quenst.

„ complanatus. Quenst.

„ convolutus Quenst.

„ flexuosus. Quenst.

„ crenatus. Quenst.

Bullopora rostrata. Quenst.

Muricida semicarinata. Quenst.

Rostellaria bicarinata. Quenst., nebst andern Schnecken. Dann Cucullæen, Nuculæen, Astarten und Isocardien; ferner: Turbinolia impressæ. Quenstedt.

Apiocrinites impressæ. Quenst.

Pentacrinites subteres. Quenst.

Asterias impressæ. Quenst.

Dysaster granulosus. Quenst.

Fischzähne und Bruchstücke von Krebsen.

Darüber liegt die Bank mit Quenstedts Fucoides Hechingensis.

Die darüber folgende

zweite Parthie

ist fast gänzlich durch die Vegetation bedeckt und wir wären darüber unklar, würde nicht der Rand des Weges, der durch diese Schichten führt, uns Aufschluss geben. Am Rande desselben, den die Erosion immerfort bearbeitet, zeigen sich oft festere Blöcke, grau und bräunlich gefleckt, leicht der Luft und dem Wasser ausgesetzt zerbröckelnd. Die Petrefakten sind durchweg verkalkt, nie verkieselt. Bisher fanden sich darin:

Ammon. virgulatus. Quenst.

„ canaliculatus. Quenst.

„ flexuosus. Quenst.

„ lingulatus lævis. Quenst.

„ perarmatus. Quenst.

„ polyplocus. Quenst.

Aptychus lamellosus. Quenst.

Belemnites hastatus. Quenst.

Eine gestreifte Terebratel.

Im Ganzen scheint jedoch diese Parthie nicht sehr mächtig zu sein und allmählig in die

dritte Parthie

überzugehen, in welcher der Kalkgehalt bedeutender zu sein scheint. Die Farbe der Schichten ist weisslich- und gelblich-grau. Wo sie entblösst sind, zerfällt die Masse in einen gelblichten Grus, voll der schönsten Sachen. Die

Bänke, oft mehr als 1—2′ dick, ziehen sich oft auf einige Zolle zusammen. Sie enthalten:

Manon impressum;
Spongites Lochensis;
„ circumseptus;
Scyphia obliqua;
„ verrucosa;
„ rotula;
Ceriopora radiciformis;
„ stricata;
„ clavata;
Alecto dichotoma;
Crania suevica;
„ porosa und andere noch unbestimmte
Serpula planorbiformis;
„ prolifera;
„ delphinula;
„ cingulata;
„ Deshayesii und subrugulosa.
Solacrinites asper und
„ serobiculatus;
Plicatocrinus hexagonus;
Eugeniacrinites caryophyllatus;
„ nutans;
„ compressus und
„ Hoferi;
Pentacrinites subteres und
„ cingulatus;
Petracrinus moniliformis;
Sphærites punctatus und
„ tabulatus;
Asterias γ alba;
Cidaris coronata; Desor,
und zwar nicht nur Schalen und Stacheln, sondern auch Pyramidenknochen, Balken etc.

Cidaris filograna; Des.
„ propinqua; Des.
„ Parandieri; Des.
„ histricoides; Des.
„ cervicalis; Des.
„ tuberculosa; Des.
„ Cartieri; Des. nova species.
„ semiaspera; Des. nova species.
„ læviuscula; Des.
Rhabdocidaris princeps; Des.
Hemicidaris Hugii; Des. nova species.
Terebratula pectunculus in allen Formen;
„ bisuffaricinata;
„ guta;
„ orbis;
„ lacunosa;
„ strioplicata;
„ coarctata;
„ loricata;
„ reticulata;
„ senticosa und
„ triloboides;
Isoarca Lochensis;
Pecten textorius albus und
„ subpunctatus;
Ostrea gregaria und
„ ungula;
Exogyra spiralis;
Pleurotomaria suprajurensis und einige kleine Schnecken;
Belemnites unicanaliculatus; Hartm.
Aptychus lævis;
„ lamellosus und andere Arten;
Ammon. planulatus parabolis;
„ polyplocus;

Ammon. perarmatus;
„ anceps albus;
„ dentatus;
„ corona;
„ falcula;
„ flexuosus nudus;
„ lingulatus;
„ alternans;
„ striolaris und einige noch unbestimmte;

mithin findet sich ein Fischzahn oder das Bruchstück eines Krebses.

Darüber werden die Bänke thoniger und fester, wir kommen an unsere

vierte Parthie,

die eigentlichen Spongiten-Kalke mit festen und wohlgeschichteten Bänken von 5″ bis 2′ Dicke, von aschgrauer Farbe, im Bruche flach und erdig, oft von Spongiten auf der Oberfläche wie von einem Rasen überzogen.

Mit Sicherheit konnte aus diesen Bänken blos von Schnecken und Muscheln eine

Terebratula insignis,

diese aber in Menge gefunden werden. Zwar gleicht sie ihrer äussern Erscheinung nach mehr der Terebr. bisuffaricinata, wie sie Quenstedt auf Tab. 79, Fig. 17 seines Jura zeichnet; die Breite ist bedeutender als sonst bei Ter. insignis und der Schnabel so stark umgebogen, dass kaum etwas vom Deltidium wahrgenommen werden kann, und zwar bei allen Exemplaren, nur lässt sich bei gut erhaltenen Exemplaren die Längsstreifung deutlich erkennen.

Häufiger sind die Spongiten u. s. w., aus deren Menge ich bestimmen konnte:

Spongites tenuratus;
„ clathratus;

Spongites lamellosus;
„ ramosus;
„ articulatus;
„ lopas;
„ rugosus und
„ vagans;
Scyphia milleporata;
Tragos rugosum und
„ patella;
Cnemidium rimulosum.

Diese Petrefakten, wie die der dritten Parthie, wo nicht ein besonderer Auktor genannt ist, sind nach den Zeichnungen und Beschreibungen Quenstedts in seinem Jura bestimmt.

Fünfte Parthie.

Es ist diese eine mächtige Schichtenfolge von Mergeln, die der Wunsch einiger tächtigen Landwirthe, für ihre Gefilde einen guten Mergel zu finden, blosgelegt hat. Schade nur, dass dabei nicht die ganze Masse bis auf ihre Unterlage enthüllt wurde! Die Gesammtmächtigkeit der so ans Tageslicht getretenen Schichten beträgt etwa 20′, sie geht aber nicht bis auf das Liegende. Nach ihren petrographischen Eigenthümlichkeiten sowohl, als nach den darin enthaltenen Versteinerungen kann diese Masse in drei besondere Abtheilungen gebracht werden.

a) Die untern Bänke, ein sandiger Mergel von sehr harten sandigen Schnüren durchzogen, die oft wahre Zopfplatten bilden. Die Zöpfe darauf sind zwar nicht so gut erhalten, dass sie eine genaue Bestimmung zulassen, doch tragen sie deutlich Zeichen, dass sie Crinoiden sind. Auffallend sind alsdann in den andern Bänken die Masse kleiner sandig-mergeliger Knollen, die Astarten, Nukuläen u. s. w. einschliessen. Häufig zeigen sich auch kugelige Knöllchen

krystallisirten Schwefelkieses, der einige Zeit der Luft ausgesetzt in den schönsten Farben schillert. Ohngeachtet der Menge dieses Schwefelkieses zeigt sich keine Spur davon bei den bisher daraus erhaltenen Petrefakten, nur eine grosse darin vorkommende Auster hat bisweilen Spuren davon. Die Farbe dieser Mergel ist schwärzlich.

Als charakteristisch für diese Abtheilung, weil sie hier in Menge vorkommen und in den andern Abtheilungen nicht mehr oder nur höchst selten, sind:

Pentacrinites Sigmaringensis; Quenst.
Asterias jurensis; Quenst.
Cidaris Parandieri; Des.
„ Blumenbachii; Des.
„ histricoides; Des.
„ propinqua; Des.
„ cervicalis; Des.
Serpula philastarte; Thurm.
Exogyra spiralis; Quenst.
„ auricularis; Quenst.
„ denticulata; Roem.

Nebst diesen kommen darin vor:

Pentacrinites astralis; Quenst.
„ cingulata;
Apiocriniten-Glieder;
Ophiura n. sp.
Asterias stellifera; Quenst.
Sphærites punctatus und
„ scutatus; Quenst.
Muricida, noch unbestimmt;
Ostrea, vielleicht caprina; Merian.
Cucullæa concinna; Quenst.
Nucula variabilis; Quenst., und andere Species davon.
Pecten mehrere Arten;
Serpula tricristata; Roem.

Serpula gordialis und

„ lumbricalis; Quenst.

Alecto dichotoma; Quenst.

Cellepora orbiculata; Quenst.

Bruchstücke von Krebsen.

Zwei Species von Fucoiden.

b) Die mittlere Abtheilung besteht aus reinen Mergeln von schwärzlich-grauer Farbe. Der Luft und dem Regen ausgesetzt, zerfallen sie leicht. Bisher fand sich darin noch keine Versteinerung vor.

c) So einfach die mittlere Abtheilung ist, so komplizirt die obere, wo wieder reiche Ablagerungen von Petrefakten vorkommen und sich durch die ganze Reihe der obern Bänke fortsetzen. Zuerst ist es derselbe schwärzlich-graue Mergel; dann erscheint derselbe Mergel mit schwarzen Rogenkörnern abwechselnd mit Bänken, wo die Masse und die Körner gelb sind oder roth, oft werden diese Bänke dünn und bilden dann feine Sandplättchen. Darüber nehmen abwechselnd die Bänke eine gelblichte Farbe an und enthalten viel Kalk, bis sie in mergelige Kalksteine übergehen, womit sich alsdann eine neue Parthie unseres weissen Jura ankündet. Die Bänke dieser Abtheilung sind oft 3—4′ mächtig.

Eine Menge der darin enthaltenen Petrefakten konnten in Ermangelung der nothwendigen Hülfsmittel noch nicht bestimmt werden. Drei Genera zeigen sich hier besonders heimisch, als:

Hemicidaris crenularis. Des.

Terebratula inconstans. Quenst. und

Corimya tenera. Ag.

Erstere zwei meist prachtvoll erhalten.

Nebst diesen findet sich bestimmt aus diesen Schichten:

Cidaris Parandieri; Des.

„ histricoides; Des.

Cidaris semispinosa; Des.
Hemicidaris intermedia; Des.
„ undulata; Ag.
Acrocidaris formosa; Des.
Pseudodiadema placenta; Des.
„ complanatum; Des.
Diplopodia subangulare; Des.
„ Anonii; Des.
Echinobrissus-Nucleol. scutatus suevicus-Quenst.
Hypodiadema rotula; Des.
Stomechinus serialis; Des.
Acrosalenia angularis; Des.
Asterias jurensis; Quenst., selten.
Apiocrinites Meriani; Des.
Pentacrinites n. sp.
Serpula lumbricalis; Quenst.
„ gordialis; Quenst.
Nerinea tenera; Quenst.
Natica hemisphærica; Roem.
Nerita, Pleurotomaria und Turbo noch unbestimmt.
Robulina unbestimmte Species.
Belemnit. hastatus; Quenst.
Ammonites, zwei Bruchstücke.
Fissurella unbestimmte Species.
Fistulana ebenfalls noch unbestimmt.
Terebratula humeralis; Thurm.
„ senticosa; Quenst.
„ indentata; Quenst.
„ orbiculata; Roem.
„ unbestimmte Species.
Pholadomya Cor. Ag.
„ scutata. Ag.
„ Eumida. Ag.
„ tenera. Ag.

Pholadomya noch unbestimmt.
Pleuromya tenera. Ag.
Goniomya litterata. Ag.
Mætromya rugosa. Roem.
Trigonia clavellata. Ag.
Modiola pectinata. Roem.
„ tenuistriata. Roem.
Cucullæa concinna. Quenst.
Gervillea tetragona. Roem.
Cardium bannesianum. Thurm.
„ Hillanum. Sow.
„ striatulum. Quenst.
Trichites Saussuri. Thurm.
Tellina incerta. Thurm. ?
Ostrea Caprina. Merian ?
Perna plana. Thurm.
Pecten atavus. Roem.
Nebst andern Pecten, Nuculeen, Astarten u. s. w.
Drei verschiedene Species Fucoiden.

Sechste Parthie.

Ueber diesen Mergeln erst lagert sich der eigentliche weisse Kalk des Jura ab, hier um 200′ mächtig, in gewaltigen Bänken oft von 7—8′ Dicke, aber äusserst verschieden in Bezug anf Festigkeit, Zusammensetzung, Farbe u. s. w. Unmittelbar liegt Bank auf Bank, höchst selten ein mergeliges Zwischenlager. Die Farbe ist oft die der weissen Kreide, dann gelblicht, dann gräulich. Die Härte ist fast durchweg bedeutend, nur wo Mergel im Kalk ist, wird sie geringer. Von unten bis oben wechseln die Bänke in ihrer Struktur, bald ist es eine homogene Masse ohne Spur von krystallinischem Korne; oder von krystallinischem Korne, zuckerkörniger Kalk, und dann jedesmal sich gerne in Platten spaltend; oder es sind Rogensteine mit krystal-

linischem Teige. Die Rogenkörner erscheinen unter der Lupe stets schalig, bald klein, wie feines Gesäme, und dann immer kugelrund, bald werden die Körner grösser und dann nicht blos kugelig, sondern mehr walzenförmig und oft ungeformt. Die grössten Rogen umschliessen als Hüllen kleine Cerithieen, Pecten u. s. w. Die Grundmasse, der Teig, ist bald glashell, bald milchweiss oder gelb oder röthlich. Gegen die Mitte der ganzen Abtheilung verschwinden die rogenkörnigen Bänke und es schleicht sich mithin ein schiefriger Bank hinein. In der untern Abtheilung sind die Schichten häufig durch die Schichtenflächen fast senkrecht durchschneidende Sprünge gespalten und oft zudem zerklüftet.

In den untern Bänken hält es meist schwer Petrefakten und besonders ordentlich erhaltene zu bekommen. Mit Sicherheit gestatteten folgende eine genaue Bestimmung:

Isocardia striata. Roem.
„ excentrica. Roem.
Cercomya spatula. Ag.
Mactromya rugosa. Ag.
Trigonia suevica. Quenst.
Cardium banesianum. Thurm.
Astarte supracoralina. Thurm.
„ roduntata. Roem.
Placuna jurensis. Roem.
Pecten demissus und
„ velatus. Quenst.
Exogyra noch unbestimmt, doch so häufig, dass sie einen dünnen Bank bildet,
Nerinea turitella. Quenst.
Melania striata. Sow.
Ammon. biplex.

Zudem finden sich noch Bruchstücke von andern Nerineen, Pecten u. s. w. Würden sie gebrochen, so würde

wohl noch Manches ans Tageslicht gefördert, das zur genauen Bestimmung dieser Bänke Vieles beitragen könnte. Reicher ist die Ausbeute aus den obern Bänken, welche durch Steinbrüche aufgeschlossen sind. Einige dieser obern Bänke sind auf ihrer Oberfläche von einer kräftigen Fukoide ganz überzogen. Solche Petrefakten, deren Species oder wenigstens Genus bestimmt ist, sind folgende:

Nerinea sp. unbestimmt.
Natica silicea. Quenst.
„ macrostoma. Roem.
Belemn. planohastatus. Quenst.
Ammon. bispinosus. Oppel.
„ cymodoce. d'Orb.
„ Hector. d'Orb.

und einige andere noch unbestimmte und besonders sehr grosse.

Unter den zweischaligen Muscheln zeichnen sich besonders die Pecten aus durch ihre Mannigfaltigkeit, als:

Pecten subspinosus. Quenst.
„ subpunctatus. Quenst.
„ æquatus. Quenst.
„ octocostatus. Roem.
„ annulatus.
„ articulatus. Quenst.
„ subarmatus. Quenst.
„ fibrosus. Roem. und andere mehr.
Plagiostoma zwei Species.
Arca texata. Quenst.
Isoarca cordiformis. Quenst.
Opis carinata. Quenst.
Isocardia excentrica Roem. Diese zeichnet sich in dieser Region durch ihre ungewöhnliche Grösse aus.
Venus Brognarti. Roem.
Terebratula inconstans. Quenst.

Terebratula indentata. Quenst.
und noch einige unbestimmte Species.
Pholodomya scutata. Ag.
Trigonia suevica. Quenst.
„ suprajurensis. Quenst.
„ muricata. Roem.
Mytilus amplus. Sow.
Pinna noch unbestimmt.
Gervillea tetragona. Roem.
Exogyra noch unbestimmt.
Ostrea caprina? Merian.
„ rastellata. Quenst.
„ gregaria. Quenst.
Crinoideen noch unbestimmt.
Asterias jurensis. Quenst.
Cidaris Parandieri. Des.
„ cervicalis. Des.
„ philastarte? Des.
„ spinosa. Des.
„ monilifera. Des.
Rhabdocidaris princeps. Des.
„ cristata. Des.
„ caprimontana. Des.
Echinobrissus suevicus. Des.
Pygurus tenuis. Des.
„ Blumenbachii. Des.
Stomechinus asper. Des.
Holectypus Meriani. Des.
„ Argoviensis. Des.
Acrosalenia angularis. Des.
Dysaster granulosus. Des.
Serpula gordialis. Quenst.
„ flaccida. Quenst.
„ subrugulosa. Quenst.

Dann noch andere, noch unbestimmte. Ferner Bruchstücke von Krebsen

Von Fischen:

Sphærodus gigas. Quenst.

Strophodus reticulatus. Quenst.

Gyrodus umbilicus. Quenst.

Teleosaurus lacunosæ. Quenst.

Mit diesen Petrefakten aber ist ihr Inhalt nicht abgeschlossen, immer findet sich wieder etwas Neues.

Was die beigefügten Namen der angeführten Auktoren betrifft, so wurden die Echiniden gütigst von Herrn Professor E. Desor selbst bestimmt, die andern Petrefakten wurden nach den Abbildungen und Beschreibungen der Genannten von mir selbst zumeist bestimmt.

Alle Schichten fallen südlich unter dem gleichen Winkel, der zwischen einigen wenigen Graden bis auf 20 Grade wechselt, ein, während der Gebirgszug, dem dieser Theil angehört, von Ost nach Westen streicht.

Sowohl in mineralogischer Beziehung als in Bezug der eingeschlossenen Petrefakten charakterisirt sich die erste, zweite, dritte und vierte Parthie als Oxford, und zwar am ähnlichsten dem des schwäbischen Jura, wie ihn Herr Professor Quenstedt so schön dargestellt hat.

Unsere erste Parthie entspricht seinem α; wenn auch bisher noch nicht alle jene Petrefakten gefunden worden, so doch die charakteristischen, als Ter. impressa, Turbinolia impressæ, die braunen Ammoniten und andere Schnecken, sowie unten der Amm. biplex Quenst. und oben der Fuc. Hechingensis. Auch derselben Erscheinung in ihrer Verzerrung ist dieselbe.

Ebenso verhält es sich mit unserer zweiten Parthie oder dem Quenstedt'schen β.

Sein γ könnte wohl nirgends besser nachgewiesen wer-

den, als gerade hier, indem sich die ganze Masse der Versteinerungen seines γ hier nachweisen lässt bis zu den geringsten Sachen und meist so gut erhalten, dass sich Stück für Stück durch seine Abbildungen und Beschreibungen sicher bestimmen lässt.

Die vierte Parthie entspricht, obschon weniger deutlich ausgesprochen, seinem δ. Nur scheint entgegen dem schwäbischen Jura die Gesteinsmasse sich gleichförmiger zu bleiben.

Weniger sicher lässt sich dessen ε hier erkennen, da nicht nur die massigen, plumpen Felsenkalke zu fehlen scheinen, sondern auch die ganze Masse der Sternkorallen u. s. w.; dafür aber scheint doch unsere fünfte Parthie mit ihren Mergeln den Mergeln des obern Theiles des Quenstedt'schen ε vielfach ähnlich zu sein, woraufhin besonders die schönen kleinen Sachen weisen, wie: Pentacr. Sigmaringensis und Sigm. cingulatus; Pent. astralis; die Solanocriniten; der seltene Asterias stellifera; Ophiura; die meist gleichen Echiniden, besonders Quenstedt's Nucleolites scutatus suevicus; dann: Terebr. inconstans, Exogyra spiralis u. s. w. Gehen wir dann auf unsere sechste Parthie über, so will es scheinen, dass wir auch diese noch zu dessen ε zu rechnen hätten, wie nebst den meisten andern Erscheinungen besonders die Fischzähne dafür sprechen.

Es darf diese Aehnlichkeit um so weniger befremden, da ein Blick auf den weissen Jura uns auf die gleichzeitige Erhebung der ganzen Masse aufmerksam macht, wonach mit geringen Abweichungen die Lager desselben sich mehr oder weniger gleichen müssen.

VORLEGUNG DER GEOGNOSTISCHEN KARTE DES KANTONS BASEL UND DER ANGRENZENDEN GEBIETE.

Von Alb. Müller.

(Sitzung vom 8. Februar und 26. December 1860.)

Schon vor vierzig Jahren hat Herr Rathsherr Peter Merian seiner Beschreibung des Kantons Basel eine kleine geognostisch illuminirte Karte beigegeben, von deren genauer und sorgfältiger Ausführung sich Jeder überzeugen konnte, der sie als Führer bei seinen Wanderungen benutzte. Jeder wird aber eingesehen haben, dass der topographische Theil dieser Karte sich lange nicht dieser Genauigkeit erfreut, wie der geologische, weil eben damals noch keine ordentliche Karte vom ganzen Kanton existirte. Es ist anerkannt, dass für den damaligen jugendlichen Zustand der Geologie auf dieser Karte das Mögliche geleistet wurde und dass mit dieser Arbeit die Geologie selbst einen guten Schritt vorwärts that. Sie leistet desshalb heute noch fast eben so gute Dienste, wie vor vierzig Jahren, und sind es nur wenige untergeordnete Punkte, die der Verbesserung bedurften, die übrigens Hr. Merian längst selbst corrigirt hat.

Bei diesen grossen und anerkannten Vorzügen der ältern Karte möchte es, trotz dem langen Zeitraum von vierzig Jahren, als gewagt erscheinen, mit einer neuen Karte hervorzutreten, da diese den Vorzügen der alten unmöglich viel Neues und Besseres hinzufügen kann.

Wenn ich es dennoch unternahm, so glaube ich die Gründe hiefür angeben zu müssen. Einmal ist die Merian'-

sche Karte längst vergriffen und dann ist ihr Format so klein, dass es unmöglich wäre, alles geologische Detail, wie es der heutige Stand der Wissenschaft erfordert, darauf einzutragen. Nur die grössern Schichtengruppen konnten darauf unterschieden werden. Der Gedanke lag desshalb nahe, die in dem bedeutend grössern Massstab von 1 : 50,000 ausgeführte Karte von Hrn. Ingenieur Andreas Kündig geognostisch zu illuminiren, da sie bei allen ihren Mängeln und trotz dem, dass die Ausführung des Details der Grösse des Massstabes lange nicht entspricht, doch das Relief unseres Kantons ungleich getreuer wiedergiebt, als die ältere kleinere Karte. Eine grosse Karte lässt sich leicht ins Kleine ziehen, nicht aber eine kleine ins Grosse. Es handelte sich demnach um eine ganz neue, selbstständige geologische Aufnahme des Kantons, um aus der directen eigenen Beobachtung das Material zu einer neuen Karte sammeln und eintragen zu können. In der That findet sich auf der vorliegenden Karte, so weit es den Kanton Basel betrifft, auch nicht Ein Fleck, der nicht auf eigener Beobachtung beruhte. Auch von den angrenzenden fremden Kantonstheilen habe ich das Meiste nach eigener Anschauung aufgenommen und das übrige den wohl ausgeführten geologischen Karten der Herren Gressly und Lang für den Kanton Solothurn, Thurmann und Greppin für das ehemalige Bisthum, und Casimir Mösch für den Kanton Aargau entnommen. Gressly hat zwar schon vor Jahren die Kündig'sche Karte geologisch illuminirt, aber sehr mangelhaft und ungenau, so dass darauf nicht zu fussen war.

Als ich meine geognostischen Wanderungen begann, hatte ich noch nicht die Absicht, darüber Mittheilungen zu machen oder gar eine geognostische Karte herzustellen. Mein einziger Zweck war, mich selbst mit unsern Umgebungen ein wenig vertraut zu machen. Erst als ich im Verlaufe dieser Wanderungen hie und da einiges fand, was

mir neu oder wenig bekannt schien, fand ich mich zu Mittheilungen veranlasst, und so kam mir der Gedanke, meine Beobachtungen auf der Karte von Kündig einzutragen und allmählig zu einem Ganzen zu vereinigen. Während der Arbeit wurde mir meine Aufgabe selbst immer klarer, nämlich die geologische Aufnahme unseres Gebietes mit der Sorgfalt auszuführen und darzustellen, mit welcher wir auf einer guten Generalstabskarte das topographische Detail dargestellt finden, so dass Jeder mit der Karte in der Hand an irgend einer beliebigen Stelle ihres Gebietes durch eigene Anschauung und Vergleichung sich von der Richtigkeit der Aufzeichnungen überzeugen kann. Topographische und geologische Darstellung müssen mit einander harmoniren und sich gegenseitig ergänzen und erläutern. Wenn wir einmal eine genauere topographische Karte des Kantons Basel besitzen, wozu Aussicht vorhanden, so wird auch die Arbeit des Geologen wesentlich dadurch erleichtert und gefördert werden. Die vorliegende Karte unseres Kantons ist bloss ein erster Schritt diesem Ziel entgegen. Denn auf allen meinen Wanderungen tritt mir bei jedem neuen Fund von Neuem wieder die Ueberzeugung entgegen, dass selbst in dem engen Umkreis unseres vorliegenden Gebietes noch Vieles zu erforschen bleibt, und unsere Nachfolger noch lange genug Neues finden werden.

In der vorliegenden Karte des Kantons Basel sind vom Bunten Sandstein an bis zu den Diluvialablagerungen 23 Formationsabtheilungen unterschieden worden. Bei der Wahl der Farben habe ich mich der bereits von Herrn Rathsh. P. Merian eingeführten, und auch von den Herren Thurmann, Gressly, Greppin, Lang u. a. befolgten Methode, die sich so gut bewährt hat, angeschlossen. Die Unterabtheilungen der einzelnen Formationen, so des Lias, des Braunen Jura u. s. w. wurden bei gleicher Färbung durch verschiedene Punktirung unterschieden, so dass trotz dieser

Unterscheidung das Zusammengehörige unter derselben Farbe vereint erscheint und hiedurch der Ueberblick wesentlich erleichtert wird.

Relief des Kantons Basel.

(Hiezu acht Durchschnitte auf Taf. I.)

Der Kanton Basel zerfällt in drei topographisch wohl charakterisirte und deutlich geschiedene Gebiete, die sich als drei grosse Stufen von Norden nach Süden über einander erheben, und in ihrer schönen Gliederung den hohen Reiz unserer Landschaft ausmachen

Als tiefste und nördlichste Stufe erscheint die mit Diluvialgeröllen bedeckte Ebene des Rheinthales, 250 bis 300 Meter über dem Meer gelegen. Ueber dieser erhebt sich gegen Süden als mittlere Stufe, den grössten Theil des Kantons Basel ausmachend, das 200 bis 300 Meter höher gelegene, durch zahlreiche Spaltenthäler zerstückelte Plateaugebiet mit horizontalem oder durchschnittlich sanft südlich geneigtem Schichtenbau. Als dritte und höchste Stufe steigt endlich ganz im Süden, 300 bis 500 Meter über die durchschnittliche Höhe des Plateaugebietes, das eigentliche Juragebirge empor, das aus einer Anzahl parallel von Südwest nach Nordost laufender lang gestreckter, meist scharfer Gräte mit steilem Schichtenfall, besteht und östlich in den Aargauer-Jura, westlich in den Solothurner- und Berner-Jura fortsetzt.

Diese drei grossen Stufen, das Rheinthal, das Plateaugebiet und das Juragebirg erscheinen als drei von West nach Ost ziehende Streifen, von denen der mittlere der ausgedehnteste und breiteste ist. In Band I, Taf. III und Band II, Taf. IV der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft habe ich bereits eine Anzahl von Durchschnitten durch das Plateaugebiet und die Ketten des Kan-

tons Basel veröffentlicht, worunter der in Fig. 8, Taf. IV dargestellte, vom Schwarzwald bis nach Olten unser ganzes Gebiet durchziehende Generaldurchschnitt diese dreitheilige Gliederung von Tiefebene, Plateau und Hochketten veranschaulicht. Wie das Plateau, so sind auch die Ketten durch zahlreiche Querspalten (Klusen, Pässe) zerstückelt.

Es liegt nicht in meiner Absicht, hier eine detaillirte geognostische Beschreibung unserer Landschaft zu liefern, indem ich mich auf die mehrerwähnten Publikationen des Herrn Rathsh. P. Merian (Beiträge zur Geognosie Band 1, Basel 1821), sowie auf seine Mittheilungen in den schweizerischen Denkschriften (Bd. I) und in den Berichten und Verhandlungen der hiesigen naturforschenden Gesellschaft berufe. Ebenso habe ich bereits einige Beiträge zur Geognosie unseres Kantons, insbesondere über das Plateaugebiet und die anormale Stellung der Vorketten zu jenem in den genannten Verhandlungen Bd. I, S. 438, und Bd. II, S. 348, nebst Durchschnitten geliefert. Es mag jedoch nicht überflüssig erscheinen, der vorliegenden geognostischen Karte einige erläuternde Bemerkungen beizufügen, wodurch ihr Gebrauch erleichtert wird.[1]) Es soll demnach auf die Verbreitung der einzelnen Formationen kurz hingewiesen werden, wobei ich das Rheinthal mit dem angrenzenden Plateaugebiet gemeinschaftlich behandle.

---

[1]) Das Originalexemplar habe ich als Geschenk an die hiesige naturforschende Gesellschaft zur Benützung des Publikums im mineralogischen Saale des Museums aufgehängt und zugleich eine Reihe von Durchschnitten mit einer Sammlung der wichtigsten Versteinerungen, geologisch gruppirt, unter Glas daselbst aufgestellt. Weitere Exemplare der Karte werden auf Bestellung durch den Verfasser geliefert.

A. Plateaugebiet.

(Tafel I. Durchschnitt VIII.)

Die Abhängigkeit oder Zugehörigkeit des Plateaugebietes zum Schwarzwald, als dessen äussern südlich anliegenden Mantels von Sedimentgesteinen, mit vorherrschendem sanft südlichem Schichtenfall, habe ich in den vorhin citirten Abhandlungen bereits des nähern nachgewiesen. Ein Blick auf die Karte und auf die Durchschnitte wird diese Ansicht, welche über viele Einzelheiten des Schichtenbaues dieses Gebietes Aufschluss giebt, bestätigen. Daher das Vorherrschen der ältern Formationen im Norden und Osten, der jüngern im Süden und Westen.

I. Triasformation.

1. *Bunter Sandstein.*

Als tiefste Formation tritt, wenn wir von dem bereits dem Schwarzwald angehörigen Granit- und Gneissgebirg absehen, auf unserer Karte der bunte Sandstein auf, welcher die unterste Stufe der Triasformation bildet. Er ist auf der Karte carmoisinroth angegeben. Er tritt nur ganz im Norden, in der Nähe des Rheines, in wenigen schmalen Streifen oder Flecken zu Tage, so bei Riehen, der einzigen Stelle im Kanton Basel, ferner am Rheinufer bei Warmbach, Rheinfelden, Mumpf und Säckingen, und in geringer Entfernung nördlich vom Rhein bei Degerfelden. Nur an wenigen Stellen des Aargauer-Plateaus kommt er, südwärts vordringend, in einiger Entfernung südlich vom Rhein im Grunde der Thäler zum Vorschein, so bei Mumpf, Zeiningen und Zuzgen, wo er an der westlichen Thalwand noch zu einer ziemlich ansehnlichen Höhe ansteigt. Auf baselländschaftlichem Boden kommt er meines Wissens nirgends her-

vor. Organische Reste sind bei uns äusserst selten. Es sind Calamiten, Fische, Saurier. Die festen Bänke des bunten Sandsteines liefern ein treffliches, bei uns sehr gesuchtes Baumaterial. Wie alle Formationen des Plateaugebietes, erscheint er mit geringen Schwankungen horizontal gelagert.

2. *Muschelkalk.*

Ueber dem bunten Sandstein lagert der auf der Karte braun bemalte Muschelkalk, in grösster Ausdehnung ebenfalls zu beiden Seiten des Rheins zwischen Basel und Säckingen zu Tage tretend, einerseits das lange Hochfeld des Dinkelberges zwischen Rheinthal und Wiesenthal, andrerseits, südlich vom Rhein, den Nordrand des Basler- und Aargauer-Plateaus bildend. Augenscheinlich gehörten beide Muschelkalkstreifen ursprünglich Einem Gesammtplateau an, das später durch die weite Spalte des Rheinthales (wahrscheinlich eine Doppelspalte) getrennt wurde. Je weiter wir von Basel-Augst ostwärts rücken, desto weiter dringt der Muschelkalk dieses Nordplateaus, als Hauptmasse dieser Hochflächen, gegen Süden vor. Er verliert sich allmählig, dann nur noch in den Thalspalten zum Vorschein kommend, unter die jüngern Formationen des Keupers und des Lias, die gegen Süden sich darüber anlagern. Bei Rheinfelden erblickt man quer durch das Rheinbett eine starke Verwerfung zwischen Muschelkalk und Buntsandstein. Eine bedeutende Senkung des Muschelkalkes hat im Rheinthal zwischen Basel und Augst auf der südlichen Seite stattgefunden. Daher kommt am Nordrand des Basler-Plateaus, von Augst an westwärts bis zur Birs, der Muschelkalk nicht mehr ans Tageslicht, nur an der nordwestlichsten Ecke in unmittelbarer Nähe der Birs, bei der Rüttehardt und dem Asphof, tritt er nicht nur an den Thalgehängen, sondern auch auf der Höhe auf eine kleine Strecke zu Tage, wird

aber bald von Keuper und Diluvialgeröllen überdeckt. Sonst kommt in der westlichen Hälfte des Baselbietes, d. h. westlich von der Ergolz, selbst in den Thalgründen, der Muschelkalk nirgends hervor. Wohl mag er auch von den nach der Tiefe heruntergerutschten weichen Keuper- und Liasmassen später stellweise, wie gerade im Rheinthal, wieder bedeckt worden sein. Ausserdem erscheint noch der Muschelkalk am linken Rheinufer bei der Saline Schweizerhall.

Von den verschiedenen Abtheilungen des Muschelkalkes dominirt überall auf unserm Plateaugebiet die sehr mächtige Abtheilung des dichten rauchgrauen Kalksteines oder sogen. Hauptmuschelkalkes, der aber an den meisten Orten überaus arm an Versteinerungen ist. Er bildet die grössere obere Hälfte der Formation und ist in verschiedenen Höhen durch Zwischenlager von Encrinitenkalk *(Encrinus liliiformis)*, besonders aber durch Bänke von hellgelben, bald dichten thonigen, bald mehr körnigen oder löcherigen Dolomiten unterbrochen. Solche hellgelbe Dolomite der letztgenannten Varietät, besonders durch ihr löcherig körniges Gefüge ausgezeichnet und zahlreiche Steinkerne kleiner Gasteropoden enthaltend, bilden in Begleitung unzähliger milchblauer Chalzedon-Knauer fast allenthalben die Decke unserer Muschelkalk-Plateaus, sowohl auf den Hochflächen des Dinkelberges nordwärts, als auch auf denjenigen im Norden der Kantone Basel und Aargau, südwärts vom Rhein. Die Chalzedontrümmer sind sehr charakteristisch für diese Abtheilung. In tiefern Lagen kommen auch Hornsteingeoden vor. Quarzdrusen sind nicht selten. Die unterste Abtheilung des Muschelkalkes, den Wellenkalk und Wellendolomit, habe ich erst an wenigen Stellen unseres Gebietes deutlich aufgeschlossen gefunden; so bei Mumpf und bei Zuzgen (Aargau), wo er unmittelbar über dem bunten Sandstein an der Strasse nach Buus mit zahl-

reichen Petrefacten, worunter besonders *Lima lineata* und *Gervillia socialis*, zum Vorschein kommt. Ebenso ist die darüber folgende Anhydritgruppe, welche wegen ihres Salzgehaltes in den Salinen am Rhein (Schweizerhall, Rheinfelden, Ryburg) eine so grosse Wichtigkeit erlangt hat, nur an wenigen Punkten unseres Gebietes deutlich aufgeschlossen, dann aber an den grauen Thonen und den weissen Gypsflötzen (auf der Karte zinnoberroth angezeichnet), die da und dort abgebaut werden, erkennbar. Anhydrit, der so leicht sich in Gyps umsetzt, sowie Steinsalz, habe ich nirgends zu Tage angetroffen. Die Flächen und obern Thalgehänge des Muschelkalkgebietes sind sanft gerundet, nur im Thalgrund erblickt man hie und da steile Abstürze.

3. *Keuper.*

Ueber dem Muschelkalk lagern die grauen Schieferletten, hellgelben Dolomite, die Gypse, die besonders mächtigen und überall durch ihre rothen, grünen und weissen Streifen leicht erkennbaren bunten Mergel, und die grünlich-grauen calimitenreichen Sandsteine des Keupers. Die weichen Thone und Mergel bilden das vorherrschende Gestein. Sie bieten wegen ihrer leichten Zerstörbarkeit keine scharfen Contouren dar, sondern nur sanfte wellige Gehänge und abgerundete Hügel, die sich im Süden und Westen des Basler- und Aargauer-Plateaus allmählig über den obern Dolomiten des Muschelkalkes anlagern. Von der Neuen Welt[1]) an, wo ein Fetzen von der Muschelkalkhöhe der Rüttehardt in das Birsthal hinuntergerutscht ist, bildet der Keuper (auf der Karte grasgrün angegeben) am Nordrand unserer Hochebenen ein schmales, vielfach gewundenes und

[1]) Die dortigen grauen Schieferletten sind schon längst durch ihre schönen Pflanzenreste bekannt. Auch Strahlkies und Eisenkies kommen hier und andern Ortes in diesen Schichten vor.

zerrissenes Band, das sich ostwärts über Muttenz, Pratteln, Schönthal, Giebenach, Arisdorf, Olsberg, Magden bis Maisprach, dann von Wintersingen über Buus, Hemmiken, Wegenstetten und Schupfart ins Aargau fortzieht, überall sich dem Muschelkalk anlagernd, und seinerseits im Süden von einem eben so schmalen Band der darüber folgenden Liasschichten begleitet. Auf den meisten Punkten dieser nördlichen Linie bedeckt der Keuper die Hochflächen, und steigt schon südlich von Muttenz, noch mehr aber im Osten des Kantons Basel oberhalb Hemmiken zu sehr beträchtlicher Höhe, gegen 600 Meter, (Schlegel, Erfenmatt) an. Südlich von der genannten Linie tritt der Keuper nur noch im Ergolzthal und den angrenzenden Seitenthälern, so bei Sissach, Gelterkinden und Rickenbach zu Tage, steigt aber auch hier noch zu ansehnlicher Höhe an den Thalwänden hinauf. Doch kommt der Muschelkalk am Fuss dieser Gehänge nirgends mehr zum Vorschein. Der Keupersandstein mit Calamiten und andern Pflanzenresten ist bei Hemmiken in einem ansehnlichen Steinbruch schön entblösst. Nördlich vom Rhein, auf den Hochflächen und an den Thalgehängen des Dinkelberges kommt der Keuper nur in wenigen zerstreuten Fetzen zu Tage, so zwischen Grenzacher-Horn und Wenkenhof, bei Grenzach, Wiehlen, Minseln, Adelhausen u. s. w.

Als oberste Schicht der Keuperablagerungen und gewöhnlich noch zu dieser Formation gerechnet, erscheint das oft nur wenige Zoll mächtige, in Mergelkalk eingebettete sogenannte Bone-Bed, das sich durch seinen Reichthum an Knochen, Schildern und Zähnen von Reptilien und Fischen auszeichnet, und das von Herrn Rathsh. P. Merian an verschiedenen Stellen unseres Kantons nachgewiesen wurde. Das Bone-Bed zeigt eine weite Verbreitung in Europa. In den östlichen Alpen treten als Aequivalente sehr mächtige Ablagerungen auf, wie die sogenannten St. Cassian- und

die Kössenerschichten, worüber in den letzten Jahren die Herren P. Merian, Arnold Escher von der Linth, sowie die österreichischen Geologen uns überraschende Aufschlüsse gebracht haben. Die berühmteste Stätte des Bone-Beds in unserm Kanton bleibt noch immer das linke Ergolzufer im Schönthal bei Liestal, wo Gressly die riesigen Gebeine des Gresslyosaurus herausgegraben hat, der keineswegs, wie angenommen wurde, mit dem Belodon Plieningeri des schwäbischen Bone-Beds identisch ist, sondern, wie ich mich aus eigener Anschauung überzeugt habe, und wie auch Prof. Fraas bestätigt, die schwäbische Species an Grösse weit übertrifft.

Die grauen und bunten Mergel des Keupers zeigen sich dem Wieswachs günstig. Sie enthalten Zwischenlager von Gyps (körniger Gyps, häufig Fasergyps), gewöhnlich in zahlreichen dünnen Schichten, die merkwürdig gewunden und geknickt sind. An zahlreichen Orten werden diese Gypsflötze (auf der Karte zinnoberroth angegeben) ausgebeutet. Auch Bittersalz und Glaubersalz kommen hie und da mit vor, so in der Nähe von Mönchenstein.

An fossilen Resten ist der Keuper sehr arm, das Bone-Bed und die grauen sandigen Schieferletten und Sandsteine ausgenommen, welche die bekannten Pflanzen (Equiseten, Calamiten, Pterophyllen u. s. w.) einschliessen, und wegen ihrer schwachen Kohlentrümmer schon mehrmals zu vergeblichen Grabarbeiten verleitet haben. In unserm Jura wird man vergeblich nach ergiebigen Steinkohlenlagern suchen. Reste von *Bivalven* finden sich südlich hinter dem Wartenberg, sind aber schwer bestimmbar. Auch eine sehr kleine *Posidonomya (P. minuta Goldf.)* kommt in den grauen Letten nicht selten vor.

Keupersandstein wurde durch Punktirung, Bone-Bed durch horizontale Schraffirung noch besonders unterschieden.

Die Triasformation ist also vorzugsweise im Norden

und Osten unseres Plateaugebietes entwickelt, wo sie die Decke der Hochflächen bildet; sie senkt sich dann gegen Süden und Westen, überlagert vom Hauptrogenstein, allmählig in die Thalgehänge hernieder, die sich hügelig gegen den Thalgrund abflachen, und verliert sich noch weiter gegen Süden und Westen auch im Grunde der Thäler unter den tiefern Schichten der Juraformation, während auf den Höhen die ziemlich mächtigen Massen der Oxfordkalke und des Korallenkalkes hinzutreten. Das Vorherrschen der Triasformation im Norden und Osten macht sich auch schon im Relief der Landschaft durch die abgerundeten Hochflächen und Thalseiten bemerklich gegenüber dem südlichen und westlichen Plateaugebiet, wo durch das Hinzutreten des Unteroolithes, Rogensteins und Korallenkalkes die Thalwände steile Abstürze darbieten, welche gegen Süden, wie z. B. im Eithal, bis in den Thalgrund hinunterreichen. Hiedurch wird der landschaftliche Charakter des westlichen Plateaugebietes weit mannigfaltiger, malerischer, als der des östlichen.

II. Juraformation.

A. Lias (unterer Jura, schwarzer Jura).

Die zahlreichen Unterabtheilungen des Lias (auf der Karte violett angegeben) wurden in drei natürliche, in unserm Gebiet überall leicht erkennbare Gruppen zusammengefasst, die ich schon früher nach ihren vorwiegenden Versteinerungen folgendermassen benannt habe:

a) Unterer Lias oder Gryphitenkalk (Lias α und β Quenst.) mit *Gryphæa arcuata, Ammonites Bucklandi* etc.

b) Mittlerer Lias oder Belemnitenkalk (Lias γ und δ Quenst.) mit *Belemnites paxillosus* etc.

c) Oberer Lias oder Posidonienschiefer (Lias ε und ζ

Quenst.) mit *Posidonomya Bronni* und darüber mit *Ammonites radians, jurensis* etc.

Im Allgemeinen ist der Lias bei uns nicht so schön entwickelt, wie im schwäbischen Jura, obgleich sich mit der Zeit noch die meisten der von Quenstedt und Oppel aufgestellten Unterabtheilungen werden nachweisen lassen. Doch haben wir sicher nicht den Reichthum an Species, und namentlich fehlen die andern Ortes im obern Lias so reichlich vorkommenden Fisch- und Saurierreste bis auf wenige Spuren ganz.

Als ein schmales, ebenfalls vielfach gewundenes Band schliessen sich die vorherrschend dunkelgrau gefärbten Thone und thonigen Kalke des Lias südlich allenthalben unter denselben Reliefformen dem nördlich vorliegenden Keuperstreifen des nördlichen Plateaugebietes parallel an. Im Norden und Osten bildet der Lias gleichfalls die Decke unserer Hochflächen, senkt sich aber gegen Süden und Westen allmählig in die Thäler hinunter. Wie der Keuper, beginnt der Lias im Westen schon bei Mönchenstein, von wo er am Fusse des mächtigen Rogenstein-Plateaus ostwärts über Muttenz, Pratteln, Frenkendorf, Giebenach, Arisdorf, Olsberg und Magden bis gegen Zeiningen, dann wieder von Wintersingen über Hemmiken, Wegenstetten gegen Oberfrick, und in ähnlicher Weise durch das nördliche Aargau fortzieht. Von dieser nördlichen Linie senkt er sich südlich in das Ergolzthal und dessen zahlreiche Seitenthäler hinunter, und dringt, südlich vom Ergolzthal, die Thalböden bildend, noch beträchtlich weiter als der Keuper gegen Süden vor, im Westen bis gegen Bubendorf, im Osten bis Zunzgen, Diepflingen, Tecknau u. s. w., allmählig den darüber gelagerten Thonen und eisenreichen Thonkalken des untern Oolithes weichend, die im Grunde der Thäler fast bis zu den Ketten südwärts sich erstrecken. Aus diesen mit Keuper und Lias bedeckten Thalgründen ragen (siehe

die Karte), namentlich im Osten und Norden der Ergolz, die mächtigen Plateaustücke des Hauptrogensteins, durch Spaltenthäler vielfach zerstückelt, wie Inseln heraus.

Unter den ergiebigsten Fundorten für Liasversteinerungen, besonders für Gryphitenkalk, sind noch immer die kleinen Steinbrücke südlich oberhalb Pratteln und die Bänke im Bett der Ergolz nördlich vom Schönthal (daselbst mit prächtigen Cölestin- und Bitterspathkrystallen in den Ammonitenkammern), sowie die Anhöhen bei Arisdorf zu nennen. Auch Gypsspath, Kalkspath, Eisenkies und Zinkblende kommen hie und da im Lias vor. Quarz ist ziemlich selten. Schwache Kohlentrümmer scheinen hie und da sich vorzufinden, aber durchaus von keinem Belang, so wenig wie die im Keuper. Auch der Bitumengehalt der, in Schwaben so ölreichen, obern und untern Liasschiefer hat sich noch nirgends bei uns ergiebig erwiesen. Der Belemnitenkalk ist sehr schön angebrochen durch die Strasse zwischen Rickenbach und Buus, am südlichen Absturz des Staufenberges, eben so auf den Höhen östlich von Hemmiken und an andern Orten. Die Posidonienschiefer sind unter anderm am nordöstlichen Abhang des Farnsberges schön zum Vorschein gekommen. Die meist thonigen Schichten des Lias geben einen fruchtbaren Wiesenboden und findet man die darin angebrochenen Lettgruben, wenn man nicht gleich nach einem frischen Anschurf dazu kommt, bald wieder mit Vegetation bedeckt. Es hängt daher von einem günstigen Zufall ab, wenn man auf seinen Wanderungen auf frisch entblösste Stellen stösst. Die gemeinsten Versteinerungen des Gryphitenkalkes hingegen liegen überall auf den Wegen und den Feldern herum, ebenso die paxillosen Belemniten.

B. Mittlerer oder brauner Jura.

(Auf der Karte rothbraun bezeichnet.)

1. *Unterer Oolith.*

(Unterer Eisenrogenstein Merian, Bajocien d'Orb., Brauner Jura α bis δ Quenst.)

Die Trennung zwischen den obersten Schichten des Lias und den untersten des braunen Jura ist schwierig. Daher herrscht unter den Geologen hierin einiger Zwiespalt, der bei der Colorirung der geognostischen Karten zu Irrthümern Anlass geben kann, besonders wenn man die Specialkarten verschiedener Geologen zu einer grössern allgemeinern Karte verwenden will. Nach dem Vorgange Quenstedts ist auf vorliegender Karte alles über den Jurensismergeln (als obersten Lias) Liegende zum Unteroolith, also zu der untersten Abtheilung des braunen Jura gezählt worden. Auch hier habe ich, der leichtern Uebersichtlichkeit halben, die verschieden von Quenstedt und Oppel festgestellten Unterabtheilungen, die sich auch in unserm Gebiete grösstentheils nachweisen lassen, in Eine Gruppe vereinigt, welche dann alle die thonigen dunkelgrauen, graubraunen und rothbraunen Schichten zwischen Lias und Hauptrogenstein vereinigt, und auf der Karte, theilweise der natürlichen Farbe entsprechend, dunkelrostbraun angegeben.

a) Opalinusthone. Ganz unten treten mächtige dunkelgraue, dünnschieferige, fette Letten auf, die wohl den schwäbischen Opalinusthonen (mit *Amm. opalinus)* entsprechen, aber — ein wahres Kreuz für die Petrefactensucher — ausser hie und da zerstreuten winzigen Posidonomyen und Schwefelkiesknollen kaum andere Einschlüsse enthalten. (Br. J. α Quenst.)

b) Murchisonæ-Schichten. Darüber lagern ähnliche graue, schieferige, oft sandige Letten, gleichfalls ziemlich

mächtig, die ungemein reich an Thoneisensteinknollen, von Nuss- bis Faustgrösse, sind, und zahlreiche Exemplare von *Ammonites Murchisonæ Sow., Pecten demissus Goldf., Trigonia costellata Ag.* und andere Versteinerungen, oft mit verkiester Schale, enthalten. Auch die dünnen sandigen Zopfplatten Quenstedts, deren merkwürdige Abdrücke noch nicht enträthselt sind, fehlen in den untern Schichten nicht ganz. Eisenoolithe treten hier schon auf.

c) Harte blaue Kalke (Quenstedt) kommen gleichfalls ungefähr in dem von Quenstedt angegebenen Niveau an manchen Stellen vor, bedürfen aber, namentlich in Bezug auf ihre organischen Einschlüsse, noch der genauern Untersuchung. Sie würden dem Br. J. γ Quenst. entsprechen.

d) Giganteus-Schichten (Br. J. δ Quenst.), als Hauptabtheilung des Unteroolithes den eigentlichen untern Eisenrogenstein einschliessend, der immer thonig, oft sandig, graubraun oder rothbraun aussieht und zahlreiche kleine schalige Brauneisensteinkügelchen enthält. Diese Oolithe sind oft so reich an Eisenerz, dass sie früher an mehrern Orten, so beim Bubendörferbad, zur Eisengewinnung ausgebeutet wurden. Durch ihren Reichthum an wohlerhaltenen Versteinerungen sind sie bei den Petrefactensammlern schon im vorigen Jahrhundert in Ansehen gestanden. Unter den häufigsten Versteinerungen will ich nur an die allerwärts bekannten *Belemnites giganteus, Ammonites Blagdeni, Amm. Humphriesianus, Terebratula perovalis, Ter. Meriani, Pecten disciformis, Ostrea Marshii* und *Cidarites maximus* erinnern. Mit diesen Schichten wechseln grauliche oder bräunliche, rauhe sandig-thonige Kalke, die nach oben vorherrschen, dünnschieferig werden und weniger Versteinerungen enthalten. Darauf folgen erst die festen Bänke des Hauptrogensteins. Zu den ergiebigsten Fundstellen dieses eigentlichen Eisenrogensteins gehören die Station Sommerau, die Tennikerfluh, eine Stelle an der Strasse zwischen Ten-

niken und Diegten, die Sissacherfluh und Rickenbacherfluh, überhaupt die ganze östliche Thalseite des Ergolzthales vom Schönthal bis Ormalingen, das Rösernthal u. s. w.

Der untere Oolith schiebt sich allenthalben am Fusse unserer Rogenstein-Plateaus in mächtiger Schichtenfolge zwischen Lias und Hauptrogenstein ein, und sticht durch seine dünnen, selten fussmächtigen, grauen oder braunen, thonigen Schichten, leicht erkennbar von den darüber gelagerten hellgelben oder weissen festen Rogensteinbänken ab. Unteroolith und Hauptrogenstein vereint, bilden in den Thalrissen steile Abstürze, die wohl eine Höhe von 200 Meter und mehr erreichen mögen. Fast nirgends tritt der Unteroolith in erheblicher horizontaler Verbreitung auf. Bloss die Trümmer rutschen über die sanften untern Gehänge des Lias und Keuper etwas weiter hinunter. Nur bei Gelterkinden, nordwärts gegen den Farnsberg zu, bildet er die Decke der dortigen Hügel.

2. *Hauptrogenstein.*

(Bathonien d'Orb., fehlt im schwäbischen Jura und würde dort zwischen Br. J. δ und ε Quenst. fallen.)

Der Hauptrogenstein verdient seinen Namen mit Recht, denn er bildet die Hauptmasse unseres ganzen Plateaugebietes, das durch zahlreiche Spaltenthäler in eine Anzahl mächtiger Hochplatten, den Steinen eines Schachbrettes ähnlich, zerstückelt ist. Von allen Formationen erlangt er die grösste horizontale Verbreitung auf unserm Gebiet, wie schon ein flüchtiger Blick auf die Karte lehrt, wo er, im Gegensatz zu dem dunklern untern Eisenoolith, hellrostbraun (oder hellorange) angegeben ist. Die durchschnittliche Mächtigkeit des Hauptrogensteins beträgt gegen 150 Meter, nach Süden mehr, nach Norden weniger. Die Farbe geht vom Weissen ins Gelbliche und Bräunliche, besonders

treten die letztern Nuancen durch Verwitterung hervor. Die Structur ist oft eine ausgezeichnet fein oolithische, so dass auf den Bruchflächen die einzelnen Kalkkügelchen (aus concentrischen Schalen bestehend) deutlich hervorspringen. Bisweilen geht die Structur ins undeutlich oolitische, feinkörnige oder compacte über, oder die isolirten Kalkkügelchen liegen in einem Teig von klarem Kalkspath eingebettet und treten auf den ebenen Bruchflächen nicht mehr im Relief hervor. Auch dichte Kalksteine, ähnlich dem Korallenkalk, kommen vor. Die mittlern Bänke erreichen eine Mächtigkeit von 3 bis 5 Fuss, und sehen dann an den steilen Thalgehängen, so z. B. im Eithal bei Wenslingen, in Folge der Abrundung durch die atmosphärischen Gewässer, wie über einander gelagerte Wollsäcke aus. Hier finden sich auch ansehnliche Höhlen im Rogenstein. In den Thalspalten bei Zeglingen und Rüneburg springen hübsche Wasserfälle über die abgebrochenen Rogensteinbänke hinunter. Sowohl am Nordrand unserer Hochflächen, als auch in den innern Spaltenthälern bildet der Hauptrogenstein senkrechte hohe Abstürze (Fluhen), die durch ihre hellgelbe Farbe von Weitem sichtbar sind und den malerischen Reiz unserer Landschaft nicht wenig erhöhen. Die obern Schichten sind gewöhnlich schwächer, die obersten nur 1—3 Zoll dick, plattenförmig. In der Regel sind die Schichten nur wenig geneigt, doch herrscht, besonders gegen Süden, ein schwach südliches Einfallen entschieden vor. Nur wo einzelne Randstücke sich abgelöst haben, in die benachbarten Thalspalten hinuntergerutscht sind und nun abnorm gelagerte Vorhügel bilden, findet ein steilerer Schichtenfall statt, wie ich das in den oben erwähnten frühern Arbeiten des Nähern nachgewiesen habe. An deutlichen Versteinerungen [1])

[1]) Die fein gestreifte kleine *Lima modesta Merian* zeigt sich ausnahmsweise nicht selten vortrefflich erhalten, so z. B. am Wartenberg.

ist der Hauptrogenstein arm, obgleich einzelne Bänke wahren oolithischen Muschelbreccien gleichen, die aber nur aus kleinen abgerollten Schalentrümmern bestehen. Jedoch finden sich hübsche Korallenstöcke *(Astræen)* hie und da eingewachsen. Desto häufiger kommen schöne Kalkspathdrusen vor, besonders tritt das gewöhnliche Scalenoeder R 3 auf, oft noch in Combination mit dem ersten stumpfen Rhomboeder — ½ R oder mit dem ähnlich gelegenen stumpfen Scalenoeder ¼ R 3. Am Wartenberg kommen noch schöne gelbe Flussspathwürfel hinzu. Der Rogenstein wird in zahlreichen Steingruben als Baumaterial ausgebeutet, obgleich immer nur wenige Bänke einen soliden, den Wechsel der Witterung aushaltenden Baustein liefern. Die meisten leiden durch den Frost.

Der Rogensteinzug unseres Plateaugebietes, gleichfalls von West nach Ost streichend und allenthalben begleitet von den parallel laufenden schmalen Streifen des Unteroolithes, Lias und Keupers (siehe die Karte), die sich in welligen Hügeln an seinem Fuss anlegen, erhebt sich in schroffen, nach Norden schauenden Abstürzen durchschnittlich nahezu 200 Meter über dem nördlich vorliegenden Muschelkalk-Plateau. Er verdankt aber diese Höhe über dem Muschelkalk nicht einer besondern Erhebung — von einer Hebungsspalte ist nirgends eine Spur — sondern bloss der Mächtigkeit seiner eigenen und der darunter liegenden Schichten des Unteroolithes, Lias und Keupers, was leicht durch Rechnung nachzuweisen ist. Er bildet mit den weiter südwärts darüber gelagerten jüngern Juraschichten und den Tertiärgebilden nur die weitere Folge von Sedimentgesteinen, die sich südlich über dem Muschelkalk-Plateau abgelagert haben. Diese ganze südlich vom Rhein von West nach Ost hinziehende Formationsfolge, vom Muschelkalk bis Oberjura, habe ich in meiner frühern Arbeit (Bd. II, S. 357) den Rheinzug ge-

nannt und seine Abhängigkeit vom Massiv des Schwarzwaldes, dessen Vorkette er ist, dargethan. Im Westen des Kantons Basel an der Birs beginnend, als Plateaugebiet den nördlichen und mittlern Theil des Kantons Basel durchziehend, setzt er im Thiersteinberg u. s. w. mit immer entschiedenerm Kettencharakter und durchgreifendem südlichen oder südöstlichen Schichtenfall durch das nördliche Aargau in den Randen und in den schwäbischen und fränkischen Jura im Osten des Schwarzwaldes und Odenwaldes fort.[1]) Der Rheinzug darf desshalb nicht, wie schon öfter geschehen, mit dem eigentlichen Juragebirge zusammengestellt werden, das im Süden des Kantons Basel an unser Plateaugebiet anstreift, aber einem ganz andern, jüngern Gebirgssystem angehört. Nur in Folge der lokalen Berührung, weil zufällig auf unserm Kartengebiet zwei verschiedenartige Gebirgssysteme, Schwarzwald, von Nord nach Süd, und Jura, von Südwest nach Nordost streichend, zusammenstossen, konnte die Verwechslung entstehen.

Wie im Innern unseres Plateaugebietes, in den Spaltenthälern, so haben auch am Nordrand des Rogensteinzuges mächtige Randstücke sich abgelöst und sind gegen das Rheinthal hinuntergerutscht, wie ich das schon früher am Wartenberg und Adlerberg gezeigt habe und wie sich das auch vom Oehnsberg und insbesondere vom Sonnenberg (629 Meter) an der Ostgrenze des Kantons Basel (siehe Durchschnitt VIII) nachweisen lässt. Der Sonnen-

[1]) Zu den bemerkenswerthesten Höhen dieses Rogensteinzuges gehören auf Basler'schem Gebiete, von Westen gegen Osten genommen, die Winterhalde (622 M.), das Pratteler-Horn, das Hochfeld von Munien, der Siegmund bei Liestal, der Domberg bei Hersberg, die Sissacherfluh (703 Meter), der Hühnersedel (731 M.), der Staufenberg, der Farnsberg (750 M.), der Wischberg (684 M.), der Thiersteinberg (707 M.).

berg ist auf diese Weise stark nordwärts gegen das Rheinthal vorgeschoben worden, so dass er jetzt weit über die allgemeine nördliche Rogensteinlinie hinausragt. Merkwürdiger Weise fallen seine Schichten gleichfalls südlich ein. Südlich über ihm erhebt sich das 600 Meter hohe Muschelkalkplateau zwischen Buus und Zuzgen.

Ausserdem fanden und finden noch fortwährend in Folge der Verwitterung kleine Abbröckelungen an den Abstürzen unserer Rogensteinplatten statt, die sich an deren Fusse zu Schutthalden anhäufen, welche durch Kalksinter oft wieder zu festen, selbst als Bausteine dienlichen Rogensteinbreccien zusammenbacken. Auf der Karte sind sie ausser der Rogensteinfarbe noch mit einem rothen Kreuz unterschieden. An den mittlern und untern Gehängen bedecken sie gewöhnlich die Lias- und Keuperschichten, die sonst hier zum Vorschein kommen würden.

3. *Bradfordschichten.*

(Etage Bathonien d'Orbigny, Terrain Vesoulien Marcou, Brauner Jura ε Quenstedt.)

Unter dem bei uns gebräuchlichen und auch von Frommherz für den Breisgauer Jura benützten Namen Bradford fasse ich alle über dem Hauptrogenstein liegenden, durch ihre zahlreichen Versteinerungen, namentlich durch unzählige Exemplare von *Rhynchonella varians* (von den Bauern „Rebhühnli" genannt), *Terebratula intermedia Sow. (T. anserina Merian)* und *Ter. emarginata Quenst.* allen Sammlern wohlbekannten Schichten zusammen, von dem grobkörnigen Oolith mit *Ammonites Parkimoni*, *Clypeus patella* und andern Seeigeln bis zu den Schichten mit *Ammonites macrocephalus*, diese inbegriffen. Die ganze Gruppe, insbesondere die mitt-

leren, vorzugsweise verbreiteten und charakteristischen Schichten, entspricht weit eher dem Cornbrash der Engländer, als dem Bradford, und sollte demnach eigentlich Cornbrash genannt werden. Doch habe ich zum leichtern Verständniss hier noch die herkömmliche Benennung beibehalten. Auf der Karte wurden die Bradfordschichten von dem sonst gleich bemalten Hauptrogenstein, dessen dünne obere Decke sie fast allenthalben bilden, durch rothe Punctation unterschieden. Eigentliche Thone treten selten auf. Ueber dem fast nirgends fehlenden, unmittelbar dem Hauptrogenstein aufgelagerten, ausgezeichnet grobkörnigen Oolith, der nur wenige Fuss mächtig ist, kommen braune oder rothe eisenschüssige, rauhe, oft sandige Kalke mit Seeigeln und in körnigen Kalkspath umgewandelten Bivalven, dann erst die grauen oder hellgelben dichten thonreichen Kalke mit den zahlreichen wohlerhaltenen Versteinerungen, auf welche dann noch die eisenschüssigen Macrocephalusschichten folgen. Obwohl die Mächtigkeit dieser Gruppe nur gering ist (selten über 10 Meter), so bildet sie doch wegen ihres Reichthumes an Petrefacten einen wichtigen Horizont für unsern mittlern Jura. In Band I (S. 452) dieser Verhandlungen habe ich die Unterabtheilungen dieser Gruppe mit den charakteristischen Versteinerungen näher angegeben. Auf mehrern Rogenstein-Plateaus nördlich von der Ergolz, sowie auf dem über eine Stunde langen Thiersteinberg im Osten unseres Kantons habe ich jedoch noch keine Bradfordschichten gefunden, hie und da sind sie ohne Zweifel von ihren Höhen in die Thäler hinuntergerutscht.

Schöne Kalkspathkrystalle werden häufig in den Bradfordschichten angetroffen, auch Eisenkies und Zinkblende kommen hie und da vor. Quarz scheint sehr selten zu sein.

4. *Kelloway-Schichten.*

(Callovien d'Orbigny, Oxfordien infér.; Ornatenthone oder Brauner Jura ζ Quenstedt.)

Diese oberste Abtheilung des braunen Jura tritt auf unserm Plateaugebiet weit spärlicher auf, als die vorige. In der Form von gelben und rothen Eisenoolithen (oberer Eisenrogenstein) erscheint sie im Osten des Kantons Basel nur an wenigen Stellen, in kleinen zerstreuten Fetzen, so bei Anwyl, Oltingen, Wenslingen. Im Westen treten graue Letten an ihre Stelle, die durch ihren Reichthum an kleinen verkiesten Ammoniten (*Amm. Lamberti, hecticus, convolutus, annulatus* u. a.), sowie durch zahlreiche Stücke von *Belemnites semihastatus* unsern Sammlern längst bekannt sind und gewöhnlich schon zum Oxford gerechnet werden. Diese sogenannten Oxfordletten beginnen gerade da gegen Westen sich einzustellen, wo darüber das Terrain à Chaille und der sogenannte Korallenkalk sich zu entfalten anfängt, so besonders längs dem östlichen Absturz des Gempen-Plateaus von Schauenburg an bis Seewen, sie zeigen sich aber auch schon östlich von Seltisberg, hier mit schön goldgelb isisirenden kleinen Ammoniten, und an andern Orten. Da die Kelloway-Schichten schon auf unserm kleinen Gebiet bald als eisenreiche braune Kalke, bald als graue schiefrige Letten auftreten, die sich von den darüber folgenden der höhern Formation kaum abtrennen lassen, so kann man schwanken, ob man sie zum obersten braunen oder untersten weissen Jura stellen will, und sind desshalb Differenzen unter den Geologen über die Stellung sehr natürlich.

C. Oberer oder weisser Jura.

1. *Unterer Korallenkalk oder Oxfordkalk.*

(Etage oxfordien d'Orb., Argovien Marcou z. Th., Weisser Jura α bis γ Quenstedt.)

(Auf der Karte hellblau bezeichnet.)

An der Basis treten über den obersten Schichten des braunen Jura graue, an Petrefacten arme, Letten auf, die nach oben in schiefrige und dann plattenförmige hellgelbe oder graulichgelbe dichte Thonkalke übergehen mit *Ammonites biplex Quenst.*, *Amm. polygyratus Rein.* und andern Versteinerungen. Die Letten dürften den Mergeln mit *Terebratula impressa* (Weisser Jura α Quenst.) entsprechen, obgleich diese Species, oder eine ihr sehr nahe stehende *(Ter. Mandelslohi Oppel)* bei uns nur in den Eisenoolithen der tiefer liegenden Kelloway-Schichten vorkommt. Die plattenförmigen oder nur in kaum fussdicken Bänken abgesetzten dichten Thonkalke mit *Amm. biplex*, die ich desshalb Biplexkalke genannt habe, mögen, theilweise wenigstens, die Analoga der „wohlgeschichteten Kalkbänke (W. J. β Quenst.)" sein, zum Theil aber, namentlich in den obern Lagen, dem weissen Jura γ Quenst. entsprechen. Ich habe auch hier die schon in meinen frühern Arbeiten gebrauchte Benennung „unterer Korallenkalk" neben Oxfordkalk beibehalten, weil die obern thonfreiern Schichten grosse Uebereinstimmung mit unserm hellgelben dichten sogenannten Korallenkalk zeigen und im Centrum, sowie im Osten unseres Plateaugebietes denselben auch zu ersetzen scheinen. Ich war desshalb manchmal in Verlegenheit, ob ich diese obern dichten Kalksteine mit der blauen Farbe der Oxfordkalke oder der gelben unseres sogenannten Korallenkalkes bezeichnen sollte.

Die Oxfordkalke mögen eine Mächtigkeit von 50 Me-

tern und mehr erlangen und bilden auf unsern Rogensteinhöhen, so bei Seltisberg, Bubendorf, Hersberg, Zunzgen, Lampenberg, Höllstein, Wittisburg u. s. w. bald vereinzelte Kuppen, bald lang gestreckte Terrassen, die sich, von Weitem sichtbar, merklich über das durchschnittliche Niveau unserer Hochflächen erheben. Weit häufiger aber sind diese isolirten Oxfordstücke von ihren ursprünglichen Höhen in die benachbarten Thäler hinuntergerutscht, wo sie nun abnorm gelagerte Vorhügel bilden, wie ich das in meinen frühern Abhandlungen (Bd. I und II) gezeigt habe.

Diese Oxfordkalke, als Bausteine weniger dauerhaft, dürften mit der Zeit wegen ihres Thongehaltes für hydraulischen Mörtel eine grössere Verwendung finden, als bis jetzt geschehen ist. Die stark gablig gerippten planulaten Ammoniten sind äusserst bezeichnend für diese Gruppe. Sie erreichen bisweilen einen Durchmesser von 1—2 Fuss. Auch Bivalven, namentlich Pholadomyen, kleine Pleuromyen und dergleichen fehlen nicht. *Disaster granulosus* ist nicht gar häufig und oft undeutlich.

Ueber den wasserdichten lettigen Schichten sowohl der Oxfordgruppe am Fusse des Korallenkalkes, als auch des Keupers, Lias und Unteroolithes am Fuss der Rogensteinberge brechen vorzugsweise die Quellen hervor, welche von den atmosphärischen Niederschlägen gespiesen werden und nicht wenig zur Fruchtbarkeit der Thäler unseres Jura beitragen.

2. *Terrain à Chailles und Scyphienkalke.*

(Oxfordien supérieur d'Orb, Argovien Marcou z. Th., Spongitenkalke, Weisser Jura γ und δ Quenst.)

(Beide auf der Karte gleichfalls hellblau bezeichnet, das Terrain à Chailles überdiess durch dunkelblaue Punktation unterschieden.)

Terrain à Chailles und Scyphienkalk scheinen, wie das Herr Rathsh. P. Merian schon vor Jahren ausgesprochen

hat, als verschiedene Facies ungefähr gleichzeitiger Bildungen einander zu entsprechen. Im Osten unseres Kantons sind vorzugsweise die Scyphienkalke, im Westen die Schichten der Chaille entwickelt. Eine Linie von Augst am Rhein, längs der Ergolz, über Liestal und Bubendorf nach Süden gezogen, bezeichnet so ziemlich die Grenze beider Bildungen. Es ist das, wie wir oben gesehen haben, dieselbe Grenzlinie, welche die östliche eisenoolithische Facies der Kelloway-Schichten von der westlichen lettigen, eisenkiesreichen scheidet, dieselbe Linie, die noch weiter südlich durch die Ketten gezogen den östlichen Jura mit vorwaltend südlichem Schichtenfall und über das Plateau nördlich übergeschobenen Vorketten von dem westlichen Jura mit deutlicher Gewölbfaltung, also abwechselnd nord- und südfallenden Gräten, trennt. Oestlich von dieser Scheidelinie herrscht immer mehr der schwäbische Typus, westlich davon der französische Typus der jurassischen Fauna vor. Die Abhängigkeit dieser jurassischen Ablagerungen und ihrer Fauna von dem Massiv des Schwarzwaldes, der hier an seinem südwestlichen Ende gegen Norden umbiegt, ist augenfällig, wie das schon oben und früher (Band II, S. 380) von mir auseinandergesetzt wurde. Die Uferlinien der einstigen Trias- und Jurameere, welche die südwestliche Ecke der damaligen Schwarzwaldinsel umspülten, zogen mitten durch unsere jetzige Landschaft, woraus sich so vieles in Bezug auf Schichtenbau und Fauna erklärt. Gressly hat bereits in seiner Arbeit über den Solothurner-Jura auf diese Uferlinien hingewiesen.

a) Das Terrain à Chailles (auf der Karte blau punktirt) erscheint unten, an der Basis der Bildung, in grauen, dünnschiefrigen, oft rauhen, sandigen Kalkmergeln, mit denen nach oben Lager von regelmässig an einander gereihten, oft auch mit einander zusammenfliessenden kopfgrossen kieselreichen Kalkknoten (Chailles) wechsellagern,

worin bisweilen die Kieselerde in Form hübscher Quarzdrusen ausgeschieden ist. Nach oben trifft man nicht selten auch eigentliche bald dichte, bald körnige, rauhe, poröse, oder gar oolithische Kalke, die dann den Uebergang zu dem sogenannten Korallenkalk bilden.

Die Fauna, so reich in den Ketten des Berner- und Solothurner-Jura (in unserer Nähe besonders bei Pfeffingen und Flühen) entwickelt, ist auf unserm Plateaugebiet bedeutend ärmer, doch sind auch hier die Schaalen gewöhnlich verkieselt, mit schön gebildeten concentrischen Chalzedonringen. Unter den gewöhnlichsten Vorkommnissen will ich bloss einige herausheben: *Terebratula Delmontana Oppel* (sehr ähnlich der *Ter. lagenalis), T. bucculenta Sow., Rhynchonella Thurmanni Voltz, Pholadomya exaltata Ag., Dysaster ovalis Ag., Glypticus hieroglyphicus Ag., Cidaris Blumenbachii Goldf.* (meist nur Stacheln), *Millericrinus echinatus Desor*, *Millericrinus rosaceus Desor* (von diesen beiden Stielstücke), *Anthophyllum obconicum Mstr.* Zahlreiche Astræen, Thamnastræen, Mæandrinen und andere Korallen.

Das Terrain à Chailles kommt, wie schon bemerkt, nur an der Westgrenze unseres Kantons zur Entwicklung, längs dem östlichen und westlichen Fuss des grossen Korallenkalk-Plateaus von Hobel und Gempen, sowie auf der Höhe selbst längs der Faille, die in der Verbindungslinie dieser beiden Dörfer streicht. Oestlich davon verliert es sich bald.

b) Die Scyphienkalke (Spongitenkalke), durch ihren Reichthum an Scyphien und andern Schwämmen ausgezeichnet, treten deutlicher erst in der Nähe der Ketten auf und erscheinen mit den Oxfordkalken (Biplexkalken) enge verbunden, so dass sie vielleicht gegen Süden die obern Schichten derselben theilweise vertreten. Es sind hellgelbe, thonreiche, dichte oder feinerdige Kalke, die bisweilen wie Kreide abfärben. Im Plateaugebiet lassen sich nur vereinzelte Spuren derselben auffinden. Desto schöner

sind sie in den südlichen Ketten, namentlich am Buxiberg entwickelt, worüber uns die reichhaltige von Herrn Pfarrer Cartier in Oberbuchsiten unserer naturforschenden Gesellschaft eingesandte Abhandlung (Band III, Heft I) nähern Aufschluss giebt.

Von den überaus zahlreichen Versteinerungen will ich nur einige der gemeinsten nennen: Planulate Ammoniten, wie *Amm. polyplocus* und *polygyratus* kommen auch hier vor mit einer Anzahl anderer Arten. Ferner: *Terebratula bisuffarcinata Zt.*, *Ter. reticulata Schl. (Quenst.)*, *Scyphia obliqua Goldf.*, *Scyphia clathrata Gf.*, *Tragos rugosum Münst.*, *Tragos patella* und viele andere Spongiten, bisweilen von Tellergrösse.

3. *Korallenkalk.*

(Oxfordien supér. d'Orb., Weisser Jura ε Quenst).

Ueber dem Terrain à Chailles lagert noch, in deutlicher Entwicklung erst an der Westgrenze unseres Kantons, westlich von der vorhin genannten Scheidelinie, der sogenannte Korallenkalk, ein sehr reiner, weisser oder gelblicher, dichter oder durch die zahlreich eingemengten Korallen zuckerkörniger, bisweilen, besonders in den obern Lagen, oolithischer Kalkstein [1]), dessen Versteinerungen grossentheils mit denen des Terrain à Chailles übereinstimmen. In neuester Zeit wird daher ziemlich allgemein unser sogenannte Korallenkalk der Oxfordgruppe beigezählt, entsprechend der obersten Abtheilung der Etage oxfordien d'Orbigny. Doch habe ich für diese so deutlich gesonderte durch ihren Reichthum an Korallen, besonders Astræen, ausgezeichnete Abtheilung den noch allgemein bei uns üblichen Namen Korallenkalk, der eigentlich einer jün-

[1]) Eisenkies findet sich hie und da eingesprengt.

gern Ablagerung entspricht, beibehalten, um so mehr, als die obersten Lager wahrscheinlich bereits in dieses Niveau gehören. Der eigentliche Korallenkalk oder Diceratenkalk, mit *Diceras arietina*, kommt erst im Südwesten von unserer Karte, in der Gegend von Delsberg, zur Entwicklung. Um die Uebereinstimmung mit den Karten von Merian, Thurmann, Gressly, Lang etc. zu erhalten, habe ich, wie diese, unsern sogenannten Korallenkalk hellgelb gehalten, obgleich er, consequenter Weise, mit der allgemeinen Farbe der Oxfordgruppe (hellblau) hätte bezeichnet und nur durch besondere Punktirung unterschieden werden sollen. Jeder, der sich bis dahin mit der Geologie unseres Jura abgegeben, wird sofort wissen, was er unter der gelben Farbe zu verstehen hat. Unser Korallenkalk ist seiner Hauptmasse nach so viel wie ungeschichtet, massig (entsprechend den plumpen Felsenkalken Quenstedts), dagegen regellos in verticaler Richtung zerklüftet, wodurch malerische Felspartien entstehen. Besonders sind in dieser Hinsicht ausgezeichnet die steilen mächtigen Abstürze des weit ausgedehnten Gempen-Plateau, die bei einer Höhe von 600 bis 700 Meter weit ins Land hinaus schauen. Die lange von Nord nach Süd, von Schauenburg bis Seewen hinziehende Fluh am Ostrand dieses Plateaus, die stattliche Felsenreihe längs dem Westrand am Birsthal, worunter vor allen der Gempenstollen (Schartenfluh) mit 760 Metern über ihre Umgebungen hervorragt, sind allen unsern Naturfreunden wohl bekannt. Diese Fluhen von Korallenkalk und von Hauptrogenstein sind es wesentlich, welche den landschaftlichen Charakter des westlichen Baselbietes vor dem weit einförmigern östlichen Plateaugebiet auszeichnen.

Das ganze Plateau von Hobel und Gempen ist augenscheinlich der Rest eines ehemaligen Korallenriffes des Jurameeres, das sich von hier aus noch weit gegen West und Südwest zog, und dessen östliches Ende mit der lan-

gen von Schauenburg bis Seewen sich erstreckenden Fluh am Ostrand zusammenfällt. Weiter östlich kommen nur noch spärliche vereinzelte Reste vor, die zu dieser Bildung gezählt werden können, so die stattlichen Höhen südöstlich von Lupsingen und Zyfen, Arboltswyl zu. Die östliche Hälfte des Gempen-Plateau hat längs einer verborgenen, von Nord nach Süd, über Gempen und Hobel streichenden Spalte eine Senkung gegen Westen erlitten, so dass dadurch auf der Hochfläche selbst längs dieser Spalte in der Nähe der genannten Dörfer die tiefern Schichten der Chaille und zum Theil die Oxfordthone zum Vorschein gekommen sind. Daher überragt die stehengebliebene schmälere, westliche Hälfte (mit den Höhen der Gempenfluh und der Herrenmatte) die östliche, welche von der Senkungsspalte aus wieder merklich gegen Osten ansteigt. Ebenso hat sich am Westrand ein mächtiges Stück, der Dornacherberg, westwärts gegen das Birsthal hinuntergesenkt. Hiezu gehört auch die Anhöhe beim Schloss Angenstein. Desgleichen hat die Schauenburger-Fluh eine beträchtliche Senkung erlitten. Dass auch kleinere Randstücke von Korallenkalk, oft weit abwärts, hinuntergefallen sind und nun die Schlosshügel von Dornach, Birseck, Reichenstein, Mönchenstein und Schauenburg bilden, habe ich bereits in meinen beiden frühern Arbeiten (Bd. I und II) erwähnt. Kleinere Massen dieser Art sind noch an verschiedenen Orten zu finden, so beim Wartenberg, bei der Neuen Welt, und sehr zahlreich in der Nähe des Schauenburgerbades. An mehrern Stellen des Gempen-Plateaus kommen überdies Ablagerungen vor, so bei Hobel Oolithe und Cidaritenkalke, bei Seewen Thonkalke, die noch jüngern jurassischen Schichten, zum Theil dem sogenannten Sequanien oder untern Kimmeridge, zu entsprechen scheinen. Als Absenkung des Schwarzwaldes dringt auf badischem Gebiet der Korallenkalk bei Istein bis an den Rhein vor.

III. Tertiärformation.

Die Tertiärgebilde unserer Landschaft (auf der Karte rosaroth bemalt) gehören der mittlern oder miocenen Tertiärformation an. Da Herr Rathsherr Peter Merian diese Ablagerungen bereits in den „Beiträgen zur Geognosie" (Bd. 1. 1821 und Bd. 2. 1831), sowie in den Berichten und Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft, nach ihrem Vorkommen und ihren organischen Einschlüssen an mehrern Orten näher beschrieben hat, so kann ich mich um so kürzer fassen, wobei ich noch einige eigenen Beobachtungen beifüge. Im Ganzen sind sie, sowohl nach Verbreitung und Mächtigkeit, als auch in Bezug auf organische Einschlüsse, von untergeordneter Bedeutung und tragen zu dem Relief unserer Landschaft wenig bei.

A. Bohnerzgebilde.

(Terrain sidérolithique.)

Als oberste Ablagerungen aus der jurassischen Periode erscheinen auf unserm Plateaugebiet die dem untern weissen Jura angehörenden Oxfordkalke und der ebenfalls grösstentheils zur Oxfordgruppe gehörende Korallenkalk. An zahlreichen Stellen sind diese Kalke an der sehr unebenen Oberfläche und in den Spalten gleichsam benagt, mit zahlreichen Rinnen und Vertiefungen, welche augenscheinlich die Wirkung corrodirender kohlensäurereicher Gewässer sind. Gewöhnlich ist auch die Oberfläche stark geröthet oder roth gefleckt, rothe Thone finden sich öfter, namentlich in den Spalten; hiezu gesellen sich bald vereinzelte, bald zahlreich gehäufte Bohnerzkörner, die aber nirgends in bauwürdiger Menge, wie im Delsbergerthal, angetroffen werden. Hiebei finden sich noch rothgefleckte bröckelige

Kalke, die gewöhnlich sehr thonig und ohne Zweifel aus der Umwandlung der Oxfordkalke hervorgegangen sind. Wegen ihrer rothen Farbe sind sie von Weitem sichtbar, so die Anhöhen östlich von Oltingen. Auch Kalkbreccien kommen, vermengt mit Bohnerzkörnern, als siderolitische Neugebilde vor. Ebenso trifft man hie und da auf unsern Oxfordkalken einzelne faust- bis kopfgrosse Stücke von dichtem Brauneisenstein an. Bei Ober-Diegten am Fuss des Hasenhubels sind alte, im vorigen Jahrhundert betriebene, nun verschüttete Gruben, in die ein Stollen führt. Ueber das Vorkommen und die Entstehung der Bohnerzgebilde aus eisenhaltigen kohlensäurereichen Mineralquellen der miocenen Tertiärzeit habe ich schon in einer frühern Abhandlung (Bd. I, S. 93 dieser Verhandlungen) nähern Aufschluss zu geben versucht.

Die Spuren siderolithischer Bildungen, namentlich geröthete Kalke und Thone, treten, wenn nicht tertiäre Conglomerate darüber lagern, fast überall auf, wo die Oxfordkalke die Decke unserer Hochflächen bilden (ebenso in den Ketten), sie sind desshalb auf der Karte nicht besonders bezeichnet worden. Spärlicher finden sie sich selbst beim Hauptrogenstein, dessen Klüfte nicht selten geröthet oder mit rothen Thonen besetzt sind. Die Kluftflächen sind häufig striemig, mit feinen parallelen Furchen oder Rinnen, welche die Wirkung herabfliessender kohlensäurehaltiger Gewässer und nicht die an einander reibenden Gesteinflächen sind. Diese striemigen Kluftflächen oder Gesteinsabsonderungen haben oft grosse Aehnlichkeit mit den sogenannten Stylolithen, die wohl ähnlichen Ursachen ihr parallel gestreiftes Aussehen verdanken. Auf dem Korallenkalk des Gempen-Plateaus sind siderolithische Bildungen seltener.

B. Marine Ablagerungen.

(Falunien inférieur ou Tongrien d'Orbigny.)

(Auf der Karte roth punktirt.)

Als gleichzeitig gelten die marinen Schichten des Mainzer Beckens. Vorwaltend treten bei uns Conglomerate auf, mit Geröllen von Jurakalk, insbesondere aber von Muschelkalk, die bisweilen fast ausschliesslich vorhanden sind, während Gerölle von Quarz, Granit, Sandstein und andern kieseligen Gesteinen nur sehr spärlich sich einmengen. Diese Conglomerate bedecken an manchen Stellen unmittelbar die gerötheten und zerfressenen Oxfordkalke und nehmen an ihrer Basis rothe Thone und Bohnerzkörner in sich auf. Sie zeigen die grösste Verbreitung und Mächtigkeit auf der südlichen, den Ketten genäherten Hälfte unserer Hochebenen, so zwischen Niederdorf und Lampenberg, auf der Zunzgerhöhe von Itingen bis Benwyl, auf den Höhen von Wittisburg, Mettenberg und Rüneburg, ferner am Fusse der nördlichen Vorketten des Jura von Niederdorf ostwärts über Benwyl, Diegten, Buckten, Läufelfingen bis gegen Zeglingen sich erstreckend. Hie und da stellen sich Zwischenschichten von gelbem Sand oder kalkreichem Sandstein ein, worin jedoch nur wenige deutliche Versteinerungen, vornehmlich *Balanus delphinus Defr.* (z. B. bei Rüneburg) gefunden werden. In den Conglomeraten selbst habe ich noch keine tertiären Reste gesehen. Auf mehrern Punkten, vorzüglich bei Diepflingen, Tenniken, Wittisburg gehen die Geröllconglomerate in ein ausgezeichnetes roth und weisses Muschelconglomerat über, voll Schalentrümmer von Bivalven und Schnecken, besonders *Turritella* und ähnliche Formen, die in schönen körnigen Kalkspath umgewandelt sind. Kleine glänzende und wohlabgerundete Kiesel, sowie einzelne Bohnerzkörner, mengen sich nicht selten bei. Ganze Schalen

sind nicht häufig. Einzelne Bänke sind so fest, dass sie einen guten Baustein liefern (Tenniker Fluh).

Sehr bemerkenswerth sind die runden, oft recht tiefen Eindrücke, welche die Kalkgerölle der tertiären Conglomerate gegenseitig unter sich hervorbringen, wobei die Wirkung corrodirender, kohlensäurehaltiger Gewässer an der striemigen und benagten Oberfläche dieser Eindrücke noch gut ersichtlich ist. Der Druck hat hier gewiss nur eine untergeordnete Rolle gespielt. Es sind das noch die Nachwirkungen der Säuerlinge, welche die Bohnerzgebilde abgesetzt haben. Desshalb findet man auch rothe Thone diesen Geröllmassen an solchen Stellen beigemengt. Die Entstehungsfrage dieser Geschiebe mit Eindrücken ist schon vielfältig discutirt worden, so von A. Escher von der Linth, Blum, Cotta, Nöggerath u. a. Auch wenn sich an andern Orten Eindrücke in kieseligen Geschieben finden sollten, wie mehrfach behauptet worden ist, würde ich doch der chemischen Erklärungsweise vor der mechanischen den Vorzug geben, indem Lösungen von alkalischen Karbonaten ohne Zweifel auch den Quarz angreifen. Dass der Quarz nicht unangreifbar ist, beweisen die Umwandlungen in Speckstein. An mehrern Stellen unseres Gebietes, so bei Tenniken, Benwyl und Höllstein, sind die tertiären Kalkgerölle mit solchen runden Eindrücken versehen.

Aehnliche, wahrscheinlich etwas ältere, marine Kalksandsteine, wie auf unsern Hochflächen, finden sich an mehrern Stellen in den Niederungen, so bei Dornach und recht ausgezeichnet bei Aesch und Stetten (letzteres nördlich vom Rhein, schon auf badischem Gebiet), an welchen beiden Orten neben kleinen Cerithien, Corbula, Pecten und Haifischzähnen auch zahlreiche Exemplare der fast kopfgrossen *Ostrea Collini* vorkommen. Bei Lörrach trifft man dieselben Schichten. Die tertiären Letten bei Therwyl, Bottmingen und Binningen im Birsigthal mit Cerithien *(Cer.*

plicatum), Ostrea crispata u. s. w. gehören ungefähr in dasselbe Niveau.

C. Süsswassergebilde.

Sie scheinen im Allgemeinen jüngern Ursprungs als unsere marinen Ablagerungen zu sein.

a. Süsswassermolasse.

(Auf der Karte durch rothe horizontale Striche unterschieden.)

Hellgraue, oft sandige, schiefrige Letten mit Pflanzenabdrücken kommen im Birsigthal zwischen Binningen und Basel am Bette des Birsigs hervor und ziehen sich auf beiden Thalseiten durch die Stadt hindurch bis an den Rhein. Auf diesen wenig geneigten Tertiärletten sammeln sich die durch das Diluvialgeröll sickernden atmosphärischen Gewässer, welche zahlreiche Brunnen zu beiden Seiten des Birsigs speisen.

Weiterhin bildet die Süsswassermolasse, in der Form von sandigen Letten, von gelben Sanden und Sandsteinen, die Basis der Hügelreihe, die sich südlich von Basel, zwischen dem Rheinthal und dem Jura (Blauenkette) vom Bruderholz an westwärts, oder nordwestlich über Schönebuch, Hagenthal u. s. w. hinzieht und von Diluvialgeröllen und Löss bedeckt ist. Unten am Fusse der Hügel kommen diese Letten und Sandsteine an verschiedenen Stellen zum Vorschein, so bei St. Margarethen und beim Hollee, wo sie schwach südlich einzufallen scheinen, ferner bei Binningen, Bottmingen, Neuweiler, Biel-Benken u. s. w. Ebenso lagern sie sich an den Nordfuss der Blauenkette bei Ettingen, Flühen u. s. w. an. Bei Dornachbruck treten sie in stattlichen Bänken, worin sich unter andern auch Palmenblätter vorfinden, im Bette der Birs unter dem Diluvial- und Alluvialgeröll hervor. Bei Therwyl wurden Stücke von ver-

steinertem Holz von Palmen und Coniferen gefunden. Auch im Rheinbett bei der Fähre oberhalb der kleinen Stadt kommen bei niedrigem Wasserstand Bänke eines solchen gelblichen Sandsteins zum Vorschein, die sanft östlich einfallen. Es sind das dieselben Schichten, in welche die Joche unserer Rheinbrücke eingetrieben sind. Diese tertiären Sande und Sandsteine sind oft von den darüber gelagerten diluvialen kaum zu unterscheiden. Reste ähnlicher Bildungen habe ich neulich bei dem Ziegelhof auf dem Gempen-Plateau angetroffen.

b. Süsswasserkalk.

(Auf der Karte durch rothe verticale Striche angedeutet.)

An verschiedenen Stellen unseres Plateaugebietes findet man über dem Oxfordkalk oder Korallenkalk, auf der Tennickerfluh über dem tertiären Muschelconglomerat, weisse oder graue, oft auch siderolitisch geröthete Süsswasserkalke, die sich vorzüglich durch zahlreiche Exemplare von *Helix* auszeichnen, worunter Formen wie *Helix Ramondi* und *Helix moguntina* die vorherrschenden sind. Es sind das nur kleine einzeln zerstreute Fetzen, so bei Oltingen, Anwyl, Kilchberg, Reigoldswyl, ferner am Abhang des Sagenwaldes bei Benwyl, hier stark geröthet und ohne Zweifel gleichzeitig mit den dortigen Bohnerzbildungen. Wahrscheinlich haben diese Schnecken *(Helix Ramondi?)* in der Nähe der damaligen Mineralquellen gelebt und wurden von ihren Kalkabsätzen eingehüllt. Auf dem Gempen-Plateau bei Hobel sollen gleichfalls Süsswasserkalke vorkommen. Planorben von diesem Fundort sind in der Sammlung des hiesigen Museums aufbewahrt.

Der Süsswasserkalk enthält oft feine Löcher oder kleine Höhlungen. Die dichten weissen Varietäten sind von manchen hellen Oxfordkalken, die hellen kreideartigen von weissen Dolomiten des Muschelkalkes bisweilen kaum zu

unterscheiden und gewiss auch schon verwechselt worden. Wo Versteinerungen fehlen, hat man in der mineralogischen Beschaffenheit des Gesteines keinen sichern Anhaltspunkt.

Auch in den Niederungen sind Süsswasserkalke oder entsprechende Bildungen an mehrern Stellen aufgefunden worden, oft erst durch zufällige Grabarbeiten, so Süsswasserkalk und Mergel bei St. Jakob, beim Bau der Eisenbahn und beim Graben eines Kellers, im St. Albanthal ein Süsswasserletten mit wohl erhaltenen Exemplaren von *Helix moguntina* (nach den Bestimmungen F. Sandberger's) beim Graben eines Brunnens, und an andern Orten. Süsswasserkiesel (brauner Hornstein oder Feuerstein) mit Planorben, Lymnäen und Paludinen trifft man zu beiden Seiten des Birsigs von Bottmingen bis Benken, und wurden neulich bei der Klosterfiechten (Bruderholz) ausgegraben.

In grösster Entwicklung erscheint der Süsswasserkalk im Norden unserer Stadt, bereits auf badischem Gebiete, nämlich am Tüllingerberg, wo er verschiedene Arten von Planorben, Lymnäen und Helix, sowie von Chara-Samen enthält. Weiter abwärts am Rhein ist Klein-Kems bei Istein ein ergiebiger Fundort, aber bereits ausserhalb unseres Kartengebietes.

Jüngere, als miocene, Tertiärbildungen sind auf unserm Gebiet bisher noch nicht nachgewiesen worden. Ob ein Theil der sogenannten Diluvialgerölle dazu gehört, müssen spätere Beobachtungen entscheiden.

III. Quaternäre Bildungen.

A. Diluvium.

(Auf der Karte blassgrau angegeben.)

Als jüngste geologische Bildungen erscheinen auf unserer Karte die besonders im Rheinthal und dessen an-

grenzenden Höhen entwickelten, ziemlich mächtigen und ausgedehnten Diluvialablagerungen. Meist sind es Gerölle, die, stellweise zu fester Nagelfluh verkittet, mit lockern Sand- und Sandsteinschichten wechseln und oftmals schwer von den gleichartigen darunter liegenden Tertiärbildungen zu unterscheiden sind. Ueber den Geröllen lagert, vorzüglich im Süden von Basel auf den Höhen östlich und westlich vom Birsigthal und das ganze Rheinthal entlang, der hellgelbe, fein sandig-thonige Löss, welcher die Decke dieser welligen Hügelreihe bildet und sich gegen 100 Meter über die angrenzende mit Diluvialgeröllen gefüllte Ebene des Rheinthales erhebt. Diese selbst ist in mehrern parallel laufenden Terrassen abgestuft, welche von dem Fuss jener Hügelreihe gegen das Rheinbett hinunter steigen und besonders schön im Westen unserer Stadt zum Vorschein kommen. Die Felsarten der Diluvialgeschiebe des Rheinthals scheinen vorherrschend dem Schwarzwald und den Alpen zu entstammen, während die der Seitenthäler, also in unserm Plateaugebiet, vorzüglich aus hellem Jurakalk bestehen und am Ausgang dieser Thäler, so beim Ruchfeld, über den Diluvialgeschieben des Rheinthals gelagert erscheinen. Herr Rathsherr P. Merian hat in seinen „Beiträgen zur Geognosie", sowie in den Berichten der hiesigen naturforschenden Gesellschaft (Heft 3 und 6) und in der Eröffnungsrede bei der Versammlung der schweizerischen Gesellschaft in Basel im Jahr 1856 nähere Mittheilungen über das Diluvialgebirge gemacht, ebenso einige Jahre später Herr Jos. Köchlin-Schlumberger in Mülhausen [1]), worauf ich hiemit verweise. Knochen, namentlich aber Zähne (Stoss- und Backzähne) des Mammuthelephanten *(Elephas primigenius Blum.)* sind nicht nur im Rheinthal, selbst im Innern unserer Stadt, sondern auch in den Thälern des

[1]) Bulletin de la Société géol. de France Bd. 16, S. 297.

mittlern und obern Baselbietes zu verschiedenen Zeiten gefunden worden. Unser Museum beherbergt die meisten dieser Schätze. Vor wenigen Jahren wurde bei Grellingen ein Stosszahn von ganz enormer Grösse ausgegraben, wovon stattliche Bruchstücke in der Petrefactensammlung des Hrn. L. Dizerens hier sich befinden. Die Reste des Diluvialpferdes, des Riesenhirschen, des Höhlenbärs und der Höhlenhyäne sind weit seltener.

Der Löss, dessen kartoffelähnliche Kalkconcretionen (die sogenannten Lössmännchen) allgemein bekannt sind, enthält, nach Herrn Merian, fast nur Landschnecken, und zwar jetzt noch lebende Arten, worunter besonders die jetzt seltene *Succinea oblonga*. Auch *Helix arbustorum* ist sehr häufig, während die jetzt so gemeinen *Helix pomatia, hortensis* und *nemoralis* gänzlich fehlen. Mit dem Löss kommen in unsern Umgebungen viel benützte Lager von gelbem Lehm vor. Löss und Lehm stehen in nahen Beziehungen zu einander, wie Herr J. Köchlin nachgewiesen hat.

Nicht nur die Hügelreihen südlich und westlich von Basel, auch den Nordrand unserer Plateaus, von Mönchenstein an über Muttenz, Pratteln, Frenkendorf, Arisdorf, Giebenach, Olsberg, Magden, Zeiningen und noch weiter rheinaufwärts, bedecken Diluvialgerölle und darüber Löss bis zu einer ansehnlichen, nicht selten 100 Meter über dem Rheinthal erreichenden Höhe. Südlich von Giebenach, Olsberg und Magden bilden sie die Decke der dortigen Muschelkalk-Plateaus, bei Muttenz und Pratteln bedecken sie den Keuper.

Ausserdem sind einzelne, oft kopfgrosse, Geschiebe von Buntsandstein, auch von Quarz und quarzigen oder granitischen Gesteinen des Schwarzwaldes, die offenbar nicht den tertiären Conglomeraten entstammen, allenthalben auf unsern Hochflächen zerstreut, und steigen noch, allmählig durch alpinische Geschiebe und Blöcke ersetzt, an den Vor-

ketten, so am Wiesenberg und an der Hohen Stelle (hier 900 Meter) zu bedeutender Höhe hinauf, ja finden sich als deutlich erratische Blöcke allenthalben innert den höchsten Ketten und am Südabhange des Jura wieder. Den erratischen, aus den Alpen stammenden Blöcken an den Abhängen und innert den Hochthälern unseres Juragebirges, welche, aus unserm Jura durchaus fremden, Gesteinen bestehen, wird allgemein glacialer Ursprung zugeschrieben, wonach sie die Ablagerungen alpinischer, in der spätern Diluvialperiode bis an den Jura vorgerückter Gletscher wären. Die zerstreuten Quarzgeschiebe auf unsern Plateaus stammen aber sicher grösstentheils aus dem benachbarten Schwarzwald, wahrscheinlich aus einer Zeit, wo das am Schwarzwald anliegende Plateaugebiet noch nicht durch Spaltenthäler zerrissen und ebensowenig durch das Rheinthal von jenem Gebirg abgetrennt war. Glaciale und diluviale Ablagerungen, ohnehin derselben Periode angehörend, sind überhaupt oft schwer zu unterscheiden. Die grossen eckigen Blöcke werden unbedenklich für glacial gehalten. Die grosse Höhe dieser Ablagerungen, schon auf unsern Hochflächen, noch mehr aber innert den Ketten, nöthigt uns zur Annahme von beträchtlichen Hebungen, überhaupt Niveauveränderungen, noch am Schluss der Diluvialperiode. Es ist diess immerhin wahrscheinlicher, als die Annahme, dass die frühern Gletscher oder gar die Fluthen der Diluvialperiode eine so grosse Höhe erreicht hätten.

B. Alluvium.

(Jüngste Bildungen, der jetzigen Periode angehörend.)

(Auf der Karte weiss gelassen.)

Die Thalböden unseres Kantons sind mit ältern und neuern Flussanschwemmungen, Geröllen, Sand und Lehm,

ausgeebnet, deren jetziges Niveau der jüngsten geologischen Periode und wohl zum Theil der historischen Zeit entstammt. Was zum Diluvium, was zum Alluvium in den Thälern gehört, ist oft unmöglich zu entscheiden, indem die leicht beweglichen Diluvialgerölle, wie man an den in den Diluvialschutt des Rheinthales eingeschnittenen Terrassen sehen kann, in den Niederungen durch jüngere Fluthen öftere Dislocationen erlitten haben.

Als jüngere, theils der Diluvialzeit, theils der jetzigen Periode angehörende und noch immer fortdauernde Bildungen sind die allenthalben am Fusse unserer Plateaus in den Thälern vorkommenden Kalktufflager, die Absätze kalkreicher Quellen zu nennen. Vorzugsweise finden sie sich am Fusse des Korallenkalkes, so bei Tuggingen im Birsthal, bei Schauenburg (Dugmatt) und bei Büren im Oristhal, wo sehr kohlensäurereiche Quellen über die moosigen Abhänge herabrieseln und fortwährend frische Sinterbildungen erzeugen. Aber auch am Fusse der Rogenstein- und Muschelkalk-Plateaus sind solche Tufflager nicht selten und in den Klüften und Höhlen dieser sämmtlichen Gesteine sind sie, zum Theil in schönen Stalaktiten und traubenförmigen Gestalten, allenthalben anzutreffen. Diese Tuffe schliessen Holzstücke, Blätter, Moos, Schnecken, Knochen u. s. w., alle von jetzt noch lebenden Species ein. Legt man Gegenstände, Blätter, Eier, Käfer und dergleichen, in solche kalkreichen Quellen, so werden sie in kurzer Zeit mit Kalksinter überzogen, oder wie man zu sagen pflegt, versteinert.

In ähnlicher Weise sind auch die Schutthalden am Fusse unserer Hochplatten, besonders des Rogensteins, durch Kalksinter wieder verkittet, wodurch sehr feste, felsharte, Rogensteinbreccien entstehen, welche bisweilen ansehnliche Hügel bilden und auf der Karte durch rothe Kreuze von den festen Bänken des Hauptrogensteines unterschieden worden sind. Ebenso sind unsere tertiären und besonders

die diluvialen Geröllmassen stellweise zu festen Nagelfluhbänken durch Kalksinter verkittet.

Ein Verzeichniss der in unserm Kartengebiet vorkommenden Versteinerungen, welche theils in der öffentlichen Sammlung des Museums, theils in meiner eigenen Sammlung aufgestellt sind, nach den soeben beschriebenen Formationsabtheilungen zusammengestellt, füge ich am Schlusse dieser Arbeit hinzu. Eine kleinere Sammlung der charakteristischen Versteinerungen unseres Gebietes habe ich, ebenfalls geologisch geordnet, im mineralogischen Saale des Museums unter Glas nebst den Durchschnittszeichnungen aufgestellt.

B. Juraketten.

(Tafel I. Durchschnitt I—VII.)

An der Südgrenze des Kantons Basel streifen die bis zu einer Höhe von 900 bis 1200 Meter emporsteigenden Ketten des Juragebirges, mit steil aufgerichteten, vorwaltend südlich einfallenden Schichten an das Plateaugebiet, über dessen Südrand sie mit ihren tiefern Schichten längs einer Aufrissspalte hoch emporgehoben und theilweise hinübergeschoben wurden.

Was den Bau des Juragebirges betrifft, darf ich nur auf die allgemein bekannten, wichtigen Arbeiten der Herren P. Merian, Thurmann, Gressly, Desor u. a. hinweisen. Die anormalen Lagerungsverhältnisse des Basler Jura habe ich seit einer Reihe von Jahren näher untersucht und die Resultate meiner Beobachtungen, namentlich die anor-

malen Ueberschiebungen der Vorderketten über das Plateau und das Aufhören der gewölbartigen Bildung der Ketten im östlichen Basler Jura der naturforschenden Gesellschaft mitgetheilt, und in Band II (Seite 348—389) der Verhandlungen nebst Profilen veröffentlicht. Indem ich mich auf diese verschiedenen Detailarbeiten beziehe, beschränke ich mich darauf, einige Erläuterungen der Karte beizufügen und die Hauptzüge der einzelnen Formationen in den Ketten anzugeben.

Wir können auf unserm Kartengebiet sechs Hauptketten oder Hebungslinien des Jura unterscheiden, deren jede wieder aus mehrern parallel neben einander laufenden Gräten oder Höhenzügen besteht, welche derselben Hebung angehören. Von Norden nach Süden sind es folgende:

1. Die Blauenkette, die nördlichste, westlich von der Birs bei Pfeffingen und Grellingen beginnend, gegen Westen ziehend.
2. Die Hasenhübel-Sagenwaldkette oder Vorkette des Jura, welche über den Südrand des Plateaus hinübergeschoben erscheint.
3. Die Wiesenberg-Montterriblekette, die bedeutendste von allen, man kann sagen die Haupterhebung des ganzen Juragebirges, in ziemlich genau ost-westlicher Richtung von Regensberg im Kanton Zürich bis gegen Besançon sich erstreckend.
4. Die Passwangkette, westlich von Eptingen beginnend.
5. Die Hauensteinkette, von der Südgrenze des Kantons Basel noch weit ostwärts in den Aargauer, und westwärts in den Solothurner und Berner Jura fortsetzend, nächst der Wiesenbergkette die bedeutendste für unser Gebiet.
6. Die Weissensteinkette, erst westlich von Hägendorf beginnend und im Kanton Solothurn mächtig entwickelt.

Diesen kann man noch beifügen, im Norden die kleine Kette von Mariastein, im Süden die des Born, südlich von Olten, welche schon ziemlich isolirt vom eigentlichen Juragebirg südwärts in die Ebene der Schweiz hinausgerückt erscheint.

Die Ketten bestehen aus langgestreckten, durch Querspalten (Pässe, Klusen) abgetheilten, kettenartig gereihten Höhenzügen, theils mit gerundetem Rücken und gewölbartigem Schichtenbau, theils aber, weit häufiger, als lange scharfe Gräte mit steil einfallenden Schichten, welche gewöhnlich aus den festen Massen und Bänken des Korallenkalkes und des Hauptrogensteines bestehen. Zwischen diesen parallel ziehenden hohen, steilen Gräten bilden die weichen, thonigen Schichten des Oxfords, Lias und Keupers in den schmalen Hochthälern niedrigere gerundete Hügelzüge, die gegen die Querthäler zu sogenannten Combe (Combe oxfordienne, Combe liasique u. s. w.) oft ziemlich tief ausgewaschen sind. Ob die Juraketten durch plutonische Wirkung gehoben, oder aus Faltungen durch Seitendruck entstanden sind, ist noch nicht entschieden. Vielleicht haben beide Ursachen, die plutonische als die ursprüngliche, die seitliche Faltung als die secundäre, zusammen gewirkt. Für den grössten Theil des Basler Jura wenigstens scheint mir die Annahme mehrmals wiederholter plutonischer Hebungen längs Aufrissspalten unerlässlich, wie ich das in meiner oben citirten Arbeit nachzuweisen versucht habe. Erst westlich vom untern Hauenstein beginnen gewölbartige Biegungen.[1]) Selten sind die des Korallenkalkes, häufiger die des Hauptrogensteins,

[1]) Im Hauensteintunnel kommen nach Gressly, ausser Verwerfungen, noch gewölbartige Zusammenfaltungen der Muschelkalkschichten vor, ähnliche Krümmungen zeigen auch bekanntlich die aufgerissenen Rogensteinschichten in der Nähe dieser Passage, so gegen die Frohburg zu.

so am Blauen, gewöhnlich aber sind die Gewölbe der Länge nach aufgerissen, zu zwei den beiden Gewölbhälften entsprechenden Gräten von Korallenkalk oder von Hauptrogenstein, mit steilen Abstürzen (Fluhen), von denen jeweilen die südliche Flanke südlichen, die nördliche nördlichen Schichtenfall zeigt. Es entstehen dann vier parallele Gräte, zwei äussere von Korallenkalk und zwei innere von Hauptrogenstein, diese durch eine Lias- und Keuper-Combe, jene durch Oxford-Combe abgetrennt. Die Südflanke des Rogensteins oder des Korallenkalkes der einen Kette bildet mit der Nordflanke der südlich nächst darauf folgenden eine Mulde (Muldenthal, Längsthal) mit abwärts gewölbten Schichten, welche innert den südwestlichen Ketten gewöhnlich noch Tertiärschichten enthält. Wo solche Muldenthäler mit Gewölben (ganzen und aufgerissenen) alterniren, da gewinnt das Gebirge das Ansehen von parallelen Falten, als ob solche durch einen mächtigen Seitendruck zusammengestaut worden wären. In der Wiesenberg-Montterrible-Kette sind die Flanken des Korallenkalkes und des Hauptrogensteins durch das Heraufdrängen des Muschelkalkes, der dann den centralen Höhenzug der Kette bildet, noch weiter seitlich aus einander getrieben worden. Der Muschelkalkzug ist gewöhnlich auch in mehrere Parallelgräte zerspalten, doch kommt nirgends im Jura der bunte Sandstein ans Tageslicht. (Siehe die Durchschnitte).

In den Ketten kehren dieselben Formationen und Unterabtheilungen mit denselben Gesteinen und Petrefacten, vom Muschelkalk an bis zum Tertiärgebirg (incl.), mit geringen Variationen wieder, wie im Plateaugebiet, bedürfen demnach keiner abermaligen Beschreibung. Abweichendes soll am betreffenden Orte angegeben werden. Im Allgemeinen erlangen die einzelnen Formationen, so besonders die des Hauptrogensteins und obern Jurakalkes grössere Mächtigkeit als im Plateau.

1. Muschelkalk.

Mitten in der südlichen Hälfte unserer Karte gewahren wir einen zweiten, aber bedeutend schmälern, braunen Streifen von Muschelkalk, der in der ganzen Länge von West nach Ost sich hindurchzieht. Es ist diess, wenn wir von der mehrfach unterbrochenen Hasenhubelkette absehen, die vorderste und zugleich auch die bedeutendste Kette unseres Jura, die Kette des Wiesenberges und Mont-terrible,[1]) deren mächtige Muschelkalkgräte längs einer tiefen Erhebungsspalte über den Südrand unseres Plateaugebietes erhoben und über dessen oberste Schichten (Oxfordkalk oder Tertiärgebilde) theilweise hinübergeschoben wurden. Zu dieser Muschelkalklinie gehören unter andern der Burgberg (auf Burg) bei Kienberg an der Ostgrenze unseres Kantons, dann als westliche Fortsetzung der Siegberg bei Oltingen, der über 1000 Meter hohe, mehrmalige Ueberschiebung zeigende Wiesenberg, der Waltenberg (917 Meter), die Hohe Stelle (917 M.), der Dielenberg (798 M.), sowie die Gräte südlich von Titterten, Reigoldswyl und Bretzwyl, wo der Muschelkalk sich in den Thalgrund hinuntersenkt. Wir können in diesem Muschelkalkzug drei bis vier parallel neben einander streichende Rücken oder Gräte (mit fast ausschliesslichem Südfall der Schichten) unterscheiden, worin zwei Hauptzüge deutlich hervortreten, die ohne Zweifel zwei verschiedenen Hebungslinien, also eigentlich zwei Ketten entsprechen, und zwischen denen schmale Streifen von Lias und Keuper eingeklemmt sind. Ein zweiter ähnlicher Streifen von Lias und Keuper, wozu bisweilen auch Unteroolith kommt, tritt am Nordfuss

[1]) In dieser Kette entspringen eine Anzahl bekannter Heilquellen, wovon ich nur die von Baden, Schinznach, Eptingen und Meltingen nennen will.

des nördlichen Hauptzuges fast allenthalben unter dem Muschelkalk hervor und überlagert die obern jurassischen Schichten des übergeschobenen und eingeklemmten Plateaurandes.[1]) Von den andern Ketten ist nur noch die des Hauensteins an einigen Stellen bis zum Muschelkalk aufgerissen, der aber nur an den untern Thalwänden zum Vorschein kommt, so südlich von der Geissfluh und südlich vom Belchen, wo er ganz im Thalgrund steckt. In der Passwangkette tritt er nur auf einer kurzen Strecke beim Bilstein zu Tage. In den mittlern Schichten des Muschelkalkes kommt allenthalben der Gyps, bisweilen, wie bei Zeglingen, in sehr ansehnlichen, von weitem sichtbaren, schneeweissen Stöcken hervor und wird in zahlreichen Gruben (auf der Karte zinnoberroth angegeben) abgebrochen. Beim Waltenberg kommen im Chalcedon Hohlabdrücke von Bitterspathrhomboedern vor. In den Dolomiten trifft man bisweilen hübsche Krystalle von Bitterspath und Kalkspath. Gyps und Anhydrit (der Anhydritgruppe angehörend) wurden beim Durchbohren des Hauensteintunnels, der grösstentheils durch den Muschelkalk setzt, ausgegraben. Das Steinsalz scheint in den Ketten zu fehlen. Wahrscheinlich wurde es bei der starken Hebung und Zerreissung der Schichten durch die Gewässer allmählig ausgewaschen.

2. Keuper.

Wie im Plateaugebiet, so lagern sich auch in den Ketten die bunten und grauen gypsreichen Mergel und Dolomite des Keupers in schmalen (auf der Karte grasgrünen) Bändern allenthalben über dem Muschelkalk, indem sie die

---

[1]) Bei Titterten kommen direct unter dem schwach südlich einfallenden Muschelkalk graue Keuperletten mit den bekannten Pflanzenresten nebst Gypsflötzen hervor. Auch der Lias steht ganz in der Nähe an.

untern hügeligen, grasreichen Thalgehänge am Fuss der Rogensteinfluhen bilden, oder in schmalen Hochthälern, wie im Innern der Hauenstein- und Wiesenbergkette, z. B. südlich von Ifenthal und von Zeglingen und nördlich vom Dorf Hauenstein, zu hohen Bergrücken oder Kuppen emporsteigen. Die vorherrschend weiche, thonige Beschaffenheit der Keuperschichten lässt es nicht zu, dass deutlich gesonderte scharfe Gräte auftreten. Eisenkies in Knollen und Drusen findet sich häufig in den grauen Letten, so bei Bretzwyl. Sandsteine treten z. B. beim Waldburgstuhl (bei Eptingen) und in der Nähe des Bilsteins zu Tage.

3. Lias.

Die dunkelgrauen Letten und thonigen, wenig mächtigen Kalke des Lias begleiten, gleichfalls in schmalen (auf der Karte violetten) Bändern, unter denselben Reliefformen, allerorts den Keuper, dem sie aufgelagert sind, und gehen nach oben in die dunkelgrauen mächtig entwickelten Schieferletten und Kalke des Unteroolithes über. Lias und Keuper zusammen bilden in Hochthälern zwischen Muschelkalk und Rogenstein, oder auch zwischen den beiden Flanken der aufgerissenen Rogensteingewölbe mit herrlichen Waiden bedeckte sogenannte Lias- und Keuper-Comben. An verschiedenen Stellen, so beim Neuhäusli und bei Murren (über dem Eisenbahntunnel) ist der Gryphitenkalk in einen ausgezeichneten körnigen Dolomit umgewandelt worden, wobei die Gryphiten ihre Schale eingebüsst haben. An ihrer Stelle erscheinen vereinzelte Bitterspath- und Quarzkrystalle. Die verschiedenen Umwandlungsstadien lassen sich gut verfolgen. Unter den Abtheilungen des Lias tritt überall der Gryphitenkalk am deutlichsten hervor, während die Posidonienschiefer seltener sich mit Bestimmtheit nachweisen lassen. Die schwarzen Letten des Br. J. α schliessen sich eng an den obern Lias an.

4. Unteroolith.

Die Schichten des Unteroolithes, unten dunkle, schiefrige und sandige Thone, oben graubraune, dünn geschichtete, mit eisenoolithischen Bänken wechselnde Thonkalke, folgen in schmalen (auf der Karte dunkel-braunrothen) Bändern eben so allgemein auf diejenigen des Lias, als letztere auf die des Keupers, und bilden die untern steil abgebrochenen Abstürze am Fuss der Rogensteinfluhen, die sich von jenen durch die hellere, gelbliche oder grauliche Farbe schon von Weitem unterscheiden lassen. Die Trümmer der leicht abbröckelnden Gesteine des Unteroolithes sammeln sich am untern Abhang dieser Abstürze zu ansehnlichen Schutthalden an, die bald mit Kräutern und Strauchwerk bedeckt werden. Für den Petrefactensammler bieten die eisenoolithischen Schichten, weniger die Murchisonæ-Thone, reiche Ausbeute.

5. Hauptrogenstein.

Das Relief unserer Juraketten wird in seinen Hauptzügen eigentlich nur von drei Formationen gebildet, von dem Muschelkalk, dem Hauptrogenstein und dem Korallenkalk, die übrigen bilden nur die Gehänge und Böden der Zwischenthäler. Von allen ist der Hauptrogenstein, wie schon im Plateaugebiet, die wichtigste, derselbe Hauptrogenstein, der sich in der östlichen Fortsetzung unseres Juragebirges, schon im östlichen Aargau, so schnell verliert und im schwäbischen Jura ganz fehlt. Er bildet in unsern Bergen malerische Felswände, sogenannte Fluhen, die von Weitem erkennbar sind. Wir müssen ihn in seinen Hauptzügen längs den einzelnen Ketten verfolgen, wobei wir im Norden beginnen.

a) Blauenkette.

Der Hauptrogenstein bildet hier ein hohes und langes Gewölbe, den sogenannten Blauen, an das sich im Norden und Süden in gleichlaufenden Hügelzügen die oberjurassischen (Korallenkalk) und tertiären Formationen anlehnen. Ein hübsches Profil ist am östlichen Ende bei Grellingen entblösst.

b) Hasenhubel-Sagenwaldkette.

Der Rogenstein tritt hier nur in vereinzelten Gräten und Kuppen einer sehr zerstückelten Kette auf, unmittelbar an den Südrand des Plateaugebietes anstossend und theilweise mit den darunter liegenden tiefern Formationen des Unteroolithes, Lias und bisweilen auch des Keupers über denselben nach Norden hinübergeschoben, so dass nun jene tiefern Schichten den Oxfordkalken und Tertiärgebilden des Plateaus auflagern. An einzelnen Stellen, wie am Hasenhubel und Sagenwald, scheint das auf diese Weise eingeklemmte Plateaustück abermals längs dieser Hebungsspalte abgebrochen und über den jetzigen Plateaurand merklich erhoben worden zu sein.

Diese Vorkette des Jura lässt sich vom äussersten Osten bis zum äussersten Westen unseres Kantons in ihren abgebrochenen Gliedern verfolgen: von der Heidegg (bei Kienberg), wo der Rogenstein, ohne Zweifel als ein aufgestautes, der Ueberschiebung entgangenes, Randstück des Plateaus, ausnahmsweise steil nördlich fällt, über den Homburgerberg, Hasenhubel, Sagenwald, wo überall die Schichten südlich fallen, über den Grat westlich oberhalb Niederdorf, die Castelenfluh, die weit nordwärts über das anliegende Plateau hinübergeschoben erscheint, bis in den Holzenberg, der mit den Schichten des Unteroolithes und vielleicht auch des Lias an seinem nordwestlichen Fuss

über dem östlichen Ausläufer des Korallenkalkes des Gempen-Plateaus lagert. Zwischen Oltingen und Zeglingen und wieder zwischen Benwyl und Niederdorf sind lange Lücken, wo statt des Hauptrogensteins der Muschelkalk der Montterriblekette in die vorderste Reihe getreten ist. An seinem Fusse kommen aber noch Lias- und Keuperschichten hervor, welche darauf hindeuten, dass hier der Rogenstein wieder in die Tiefe der Hebungsspalte gedrängt worden ist. Dass die ganze Vorkette aus emporgehobenen Randstücken des einstigen ausgedehntern Plateaus besteht, habe ich schon früher gezeigt. Die einzelnen Gräte mit ihren gegen Norden gekehrten Fluhen bieten einen herrlichen Blick über die nördliche Landschaft.

An den südlichen Abhängen dieser Rogensteinkette lagern sich die jüngern Juraformationen und Tertiärgebilde an, über welchen dann südlich, wahrscheinlich gleichfalls überlagernd, die steilen Muschelkalkfluhen des oben beschriebenen nördlichen Hauptzuges der Wiesenberg-Montterrible-Kette empor steigen.

c) Wiesenberg-Montterrible-Kette.

Hiezu rechnen wir die lange Kette von Rogensteingräten, die sich an den südlichen Muschelkalkzug jener Kette im Süden, gleichfalls mit durchgreifendem Südfall, anlagern, und natürlich überall von Lias und Keuper, als Basis, unterteuft sind. Sie beginnt im Osten, aus dem Aargau fortsetzend, mit der Geissfluh (963 Meter), deren Rogenstein, ganz aussergewöhnlich für eine solche Höhe, mit wenig geneigten Schichten Plateaucharakter trägt und ringsum an seiner Basis von Lias und Keuper umgeben ist, wohl in Folge der Muschelkalkerhebung der nächsten von Süden stark andringenden Hauensteinkette. Von der Rogensteinmasse der Geissfluh haben sich einige mächtige Randstücke abgelöst und sind südwärts gegen den Thal-

grund abgerutscht. Man sollte die westliche Fortsetzung des Rogensteins der Geissfluh in dem nächstfolgenden in gleicher Linie liegenden Löschberg erwarten, der aber trotz seiner bedeutenden Höhe aus Muschelkalk besteht. Wir müssen die Fortsetzung des Rogensteins in dem südlich vom Löschberg liegenden langen Rücken des Bann suchen, der am Westende mit der weithin sichtbaren Wiesenfluh abbricht. Die Rogensteinkette hat also in der Geissfluh längs der Thalspalte von Oltingen eine starke Verschiebung nach Norden erlitten, worauf auch die ganz abnormen Lagerungsverhältnisse des Plateaus und der Vorketten bei Oltingen hindeuten. Zwischen Löschberg und Geissfluh geht der bekannte Fussweg über die Schafmatt nach Aarau hindurch. Weiter westlich müssen die Rogensteingräte, nördlich zu beiden Seiten des Dorfes Hauenstein, als Fortsetzung gelten, die im Westen abermals mit einer Fluh, der Kallenfluh, abbrechen. Man könnte versucht sein, den östlichen Ausläufer der Bölchenfluh als nächste Fortsetzung zu nehmen. Dieser Rogensteingrat gehört aber zur südlichen Flanke der Passwangkette, die hier ihren östlichen Anfang nimmt. Die westliche Fortsetzung der Rogensteinkette der Kallenfluh müssen wir in der südlich vom Kilchzimmer ansteigenden hohen Geissfluh aufnehmen, welche von jener durch den weiten romantischen Circus von Eptingen getrennt ist, in dem nur die tiefern Formationen des Lias, Keupers und Muschelkalkes zum Vorschein kommen. Längs der Thalspalte von Eptingen hat abermals eine merkliche Verschiebung der Rogensteinkette stattgefunden, eine ähnliche zeigt der Rogenstein der Hauensteinkette bei der Frohburg am Hauenstein und wieder östlich von Bärschwyl, hier wahrscheinlich durch den Beginn der Hauensteinkette im Süden bewirkt. Alles das deutet, gleich den Ueberschiebungen der Vorkette über das Plateau, auf einen mächtigen, von Süden wirkenden Seitendruck. Die Geissfluh

des Kilchzimmers setzt westlich mit einer kleinen Verschiebung in die Lauchfluh und in den Rehag fort, welche ihre hohen malerischen Felsabstürze gegen Norden kehren. Die Schichten fallen hier stellweise sehr steil gegen Süden ein. Die Rogensteinkette des Rehag setzt westlich von Waldenburg in die Stüdifluh und in eine Anzahl noch weiter westlich an einander gereihter Gräte und Fluhen, südlich ob Liedertswyl, Lauwyl, Nunningen und so weiter in den Solothurner Jura, als Südflanke der Wiesenberg-Montterrible-Kette fort. Westlich von Reigoldswyl gegen Bretzwyl zu, und von da weiter gegen Westen, beginnt auch die nördliche Rogensteinflanke, mit deutlich nördlichem Schichtenfall, sich zu entwickeln, wie die Rogensteingräte nördlich von Bretzwyl und Nunningen zeigen, an deren Nordabhängen sich die Schichten des Oxford- und Korallenkalkes anlagern. Unmittelbar nordwestlich von Reigoldswyl kann man aber noch die Ueberschiebung des Hauptrogensteins mit Unteroolith und Lias über den Oxford- und Korallenkalk des bis zum Dorf südlich vordringenden Plateaus deutlich verfolgen. Ebenso zeigt sie sich sehr schön im Rogensteingrat des Reifensteins (nordöstlich von Reigoldswyl) und in der benachbarten Castelenfluh, und setzt von da, wie wir gesehen haben, weiter östlich längs der Hasenhubelkette fort. Man kann also die westlich von Reigoldswyl, von der Marchmatt nordwärts bis Seewen hinziehende Depression einstweilen als die Westgrenze unserer Ueberschiebungslinie bezeichnen.[1]) Hart östlich von dieser Grenze erhebt sich auch die 754 Meter hohe südlich einfallende, mächtige Rogensteinmasse des Holzenber-

[1]) Auf die Beziehungen dieser Westgrenze, die sich weiter nordwärts längs dem Ostrand des Gempen-Plateaus hinzieht, zum Plateaugebiet und zum Schwarzwald habe ich schon in meiner frühern Arbeit (Bd. II, S. 886 dieser Verhandlungen) aufmerksam gemacht.

ges, die gleichfalls noch zur Hasenhubelkette gehört und mit ihren unterjurassischen Schichten nordwärts an den Korallenkalk des Plateaus anstösst. Die westliche Fortsetzung dieses Rogensteins jenseits jener Westgrenze trägt bereits den Charakter des westlichen Jura, als gebrochenes Gewölbe mit einer nördlichen und südlichen Rogensteinflanke und dazwischen liegender Lias-Combe. Sie setzt noch in einem hohen Grat gegen Westen fort und verliert sich dann südlich von Himmelried unter den Korallenkalk, womit die Hasenhubelkette ihr westliches Ende erreicht. Die südliche Korallenkalkflanke der Montterrible-Kette beginnt schon am Rehag (weiter ostwärts fehlt sie) im Hummel und setzt dann gegen Westen in den Schaufelberg (1016 Meter), Geytengrat, Nunninger- und Meltingerberg und weiter durch den Solothurner und Berner Jura fort. — Die von Norden nach Süden aus dem Plateaugebiet in das Hochgebirg fortsetzenden Thalspalten haben augenscheinlich die Zerstückelung der vordern, nördlichen, Juraketten bewirkt. Einige dieser Thalspalten, wie die von Reigoldswyl, Waldenburg (Pass des obern Hauensteins), Eptingen, Läufelfingen (Pass des untern Hauensteins), Oltingen u. s. w. lassen sich durch alle Ketten bis zum Südrand des Jura verfolgen. Auf die Verschiebungen der Ketten längs diesen Querspalten habe ich oben hingewiesen.

d) Passwangkette.

Der Rogenstein dieser Kette beginnt, wie wir gesehen haben, im Osten südlich von Eptingen mit dem Ausläufer der Bölchenfluh (1100 Meter), deren Schichten fast senkrecht stehen. Sowohl am Nord- als am Südfuss dieses östlichen Ausläufers des Bölchengrates kommen die Schichten des Unteroolithes, Lias und Keupers (am Südfuss bereits der Hauensteinkette angehörend) hervor. Der Bölchengrat bildet die südliche Rogensteinflanke der Passwangkette

(im rauhen Bölchen nimmt er bereits sanftern Südfall an), setzt in den Leitschenberg, und westlich vom obern Hauenstein in den Helfenberg, Hauberg, die Hohe Winde (1213 Meter), wo die beiden Flanken zu einem Gewölbe vereinigt sind, u. s. w. fort. An diese Südflanke lehnt sich der Korallenkalk schon bei Langenbruck an und läuft dann nördlich von Mümliswyl, Ramiswyl und vom Guldenthal in theilweise scharfen, steilen Gräten gegen Westen fort. Die nördliche Rogensteinflanke beginnt nördlich vom Kilchzimmer (Ankenballe), senkt sich im Spitzflühli gegen die Depression des obern Hauensteins, erhebt sich wieder nördlich vom Bilstein und in dem über eine Stunde langen steil nördlich einfallenden Grat des Passwanges, in welchem der Rogenstein, und unser Basler Jura überhaupt, seine grösste Höhe erreicht (1208 Meter), und setzt südlich vom Beinwylthal in den Solothurner Jura fort. Zwischen der nördlichen und südlichen Rogensteinflanke der Passwangkette, die einem längs aufgerissenen Gewölbe entsprechen, liegen die mit Keuper und Lias gefüllten und mit trefflichen Waiden bedeckten, durch die Querthäler wellig getheilten Hochthälchen, worin ansehnliche Sennhöfe, wie das Kilchzimmer, das Schönthal, die Limmern u. s. w. zerstreut sind. Die nördliche Korallenkalkflanke beginnt beim Hummel, hat bei den Bilsteinen eine beträchtliche Senkung erlitten, erreicht im Kellenberg und Vogelberg, nördlich vom Passwang, eine bedeutende Höhe (über 1100 Meter) und ist, wie die südliche Flanke, durch Hochthälchen, sogenannte Oxford-Combe, von den Rogensteingräten getrennt.

e) Hauensteinkette.

Wie die Wiesenberg-Montterrible-Kette, so erscheint auch die Hauensteinkette in der östlichen Hälfte unserer Karte nicht mit dem, im westlichen Jura so deutlich ausgesprochenen, gewölbartigen Schichtenbau, sondern als eine

Hebung längs einer von Südost nach Nordwest streichenden Aufrissspalte, mit fast durchgängigem südlichen Schichtenfall. Wir haben hier also nur von einer südlichen Rogensteinflanke zu reden, die sich über dem Keuper und Lias des Aufrissthales mit gegen Norden gekehrten Felsabstürzen gegen Süden erhebt. Wir können diese südliche, in zahlreiche Gräte abgetheilte Rogensteinlinie ostwärts im Brunnenberg, Achenberg, Eckberg, Gyslifluh u. s. w. weit durchs Aargau bis über die Aare hinaus verfolgen (siehe die schöne geologische Karte von Casimir Mösch). Im Brunnenberg tritt sie von Osten aus dem Aargau auf unser Kartengebiet herein, setzt dann, wie alle unsere Ketten durch Querthälchen (Klusen) zerschnitten, westwärts in den Gugenberg, die Rebenfluh und den Dottenberg fort, an dessen westlichen Ende die bekannte Frohburg ein herrliches Panorama der innern Schweiz darbietet. Hier, gerade südlich vom Wiesenberg, der grössten Erhebung des Muschelkalkes, macht die Rogensteinlinie eine starke Südbiegung, wendet sich aber bei Trimbach sofort wieder westwärts, den langen hohen Grat des Hohenberges bildend, an den sich gegen Westen einige kleinere Gräte bei Langenbruck anreihen. An diese südliche Rogensteinlinie der Hauensteinkette lagern sich die sanft gegen Süden abfallenden mächtigen Massen des Oxfordkalkes und sogenannten Korallenkalkes an, die wir, aus dem Aargau in unser Kartengebiet fortsetzend, vom äussersten Osten über Gösgen, Winznau und Olten, dann nördlich von Wangen, Rickenbach, Bärenwyl, Holderbank und Balstall weiter westwärts im Solothurner Jura verfolgen können. Die obern thonigen Kalksteine dieser unter dem Namen Korallenkalk hier zusammengefassten und auch auf der Karte so bezeichneten jüngern Formation, wie sie namentlich bei Wangen, Olten und Aarau, dessgleichen am Born auftreten, und durch eigenthümliche Seeigel, Pholadomyen u. s. w.

sich auszeichnen, entsprechen nach Herrn Rathsh. Merian den Geissbergschichten, die nach dem trefflichen Kenner dieser aargauischen Juragebilde, Herrn Casimir Mösch, noch zum Oxford gehören sollen.

Die dem Rogenstein angehörende Nordflanke der Hauensteinkette beginnt erst im Westen der untern Hauensteinpassage, wo einige ansehnliche Randstücke der Südflanke nordwärts in die Thalspalte gerutscht sind und nun nach Norden einfallen. Diese kann man bereits als der Nordlinie entsprechend ansehen. Deutlich aber, das heisst in langen geschlossenen Gräten von ansehnlicher Höhe, entwickelt sie sich erst südlich von der Bölchenfluh, unter dem gleichen Meridian, wo die Nordflanke der Passwangkette, nördlich vom Kilchzimmer, beginnt, beide also westlich von dem grossen Circus von Eptingen, welcher der Spalte des Diegterthales entspricht. Die nördliche Hauensteinflanke setzt hier in langen, scharfen, ziemlich steil nordfallenden Gräten südlich vom Dürstel bis Langenbruck fort, wo sie sich westlich von der Hauensteinstrasse in dem prächtigen Circus der Wannenfluh mit der südlichen Flanke zu einem geschlossenen Rogensteingewölbe vereinigt, das nun südlich von Mümliswyl (hier mit einer Kluse) im Laupersdörfer Stierenberg, Langetel u. s. w. (siehe Gressly „Jura soleurois" 1838) noch weit westwärts im Solothurner Jura sich fortzieht, und an das sich auf der Süd- wie auf der Nordseite die vielfach zerstückelten, oft recht steilen und scharfen Gräte von Korallenkalk als Süd- und Nordflanke anschliessen. Zwischen den beiden Rogensteinlinien der Hauensteinkette zieht sich gleichfalls ein schmales Band von Lias- und Keuper-Comben bis zur Wannefluh durch, wo sie, wie auch in der Schwengi, von Korallenkalktrümmern theilweise bedeckt sind.

f) Weissensteinkette.

Von dieser südlichsten Jurakette, die erst westlich von Hägendorf beginnt, fällt nur noch der östliche Anfang in das Gebiet unserer Karte. Der Rogenstein tritt hier als steil zusammengedrücktes, grösstentheils von Cornbrash- und Kellowayschichten bedecktes gratähnliches Gewölbe (nördlich von Egerkingen, in der Schlosshöhe) auf, das durch die schöne Klus von Balstall quer durchschnitten wird. Gleichzeitig sondert sich im Osten auch der Oxford- und Korallenkalk in zwei deutliche Flanken ab, die Nordflanke mit der Egerkingerfluh, der Bechburg und den westlich ausstossenden Gräten, die Südflanke mit den stattlichen Höhen ob Egerkingen und Oberbuchsiten, worüber wir von Herrn Pfarrer Cartier in Oberbuchsiten, dem gründlichen Kenner seiner Umgebungen, soeben nähern Aufschluss erhalten haben. Berühmt sind die Steinbrüche von Egerkingen, aus deren Spalten Herr Cartier eine Anzahl eocener Säugethierreste gesammelt hat. Was in den Höhen von Egerkingen zum Oxfordkalk, und was zum Korallenkalk oder zu jüngern jurassischen Kalksteinen gehört, darüber müssen fernere Untersuchungen entscheiden. Die eigentlichen Oxfordkalke mit *Amm. biplex* und *polygyratus*, wozu auch Scyphien kommen, treten deutlich an der Basis des hellgelben dichten sogenannten Korallenkalkes über den eisenreichen Kellowaykalken zu Tage, wie ich mich durch eigenen Anblick überzeugt habe.

In der kleinen, vom eigentlichen Jura südlich abgetrennten Kette des Born, kommt der Hauptrogenstein meines Wissens nicht mehr ans Tageslicht, sondern bloss der Oxford- und sogenante Korallenkalk mit den thonigen Kalken, welche den Geissbergerschichten parallelisirt werden.

6. Bradfordschichten (Cornbrash).

Die weichen thonigen, meist hellgelben, an Versteinerungen so reichen Kalke des Bradford legen sich, wenig mächtig, auch in den Ketten fast allenthalben als obere Decke über die Rogensteingehänge. Nur wo diese zu steil sind, wurden diese leicht zerstörbaren Schichten abgespült. Die Discoideenschichten fehlen so wenig als die darüber liegenden eigentlichen Bradfordkalke mit *Terebratula varians*, *Ostrea Knorrii* u. s. w. Für das Relief unserer Ketten ist diese, paläontologisch so wichtige, Formation von keiner Bedeutung. Auf der Karte habe ich bloss einige günstige Fundorte im Basler Jura durch rothe Punktation vom Hauptrogenstein unterschieden.

7. Kellowayschichten.

Gleichfalls wenig mächtig, treten sie nur untergeordnet auf. Als eisenschüssige Kalke sieht man sie besonders in den Umgebungen von Langenbruck, nördlich vom Schönthal, auf der Schlosshöhe und an andern Orten. Als graue Letten (sogenannte Oxfordletten, besonders im westlichen Jura entwickelt) sind sie, wo die charakteristischen Versteinerungen fehlen, schwer von den darüber gelagerten eigentlichen Oxfordthonen und thonigen Oxfordkalken zu unterscheiden und desshalb auf der Karte (unter hellblauer Farbe) damit vereinigt worden, um Uebereinstimmung mit den geologischen Karten des Solothurner und Berner Jura zu erzielen. Ebenso sind die im Osten entwickelten Scyphienkalke und die im Westen ihnen entsprechenden Schichten der Chaille, welche die Basis der mächtigen weissen Massen des sogenannten Korallenkalkes bilden, unter derselben blauen Farbe vereinigt worden. Alle diese thonigen, leicht zerbröckelnden, weichen Schichten bilden zusammen in den schmalen Hochthälchen zwischen den Rogenstein-

und Korallenkalkkämmen die sogenannten Oxford-Comben, die oft reich an Versteinerungen sind. Sie entsprechen den Lias- und Keuper-Comben.

8. Oxfordschichten.

Das Nöthige wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt. Die wohlgeschichteten, thonigen, dichten Biplexkalke (Oxfordkalke) bilden bisweilen kleine Hügel oder Gräte in den Oxfordthälchen. Erst am Südabfall der Hauensteinkette, so insbesondere bei Ober-Buchsiten, erlangt diese Abtheilung die grosse Mächtigkeit und reiche Gliederung, womit uns die sorgfältige Arbeit des Herrn Pfarrer Cartier näher bekannt gemacht hat.

9. Korallenkalk.

Mit diesem Namen bezeichne ich die weissen, massigen, stellweise korallenreichen Kalke, welche über den genannten Oxfordbildungen, in meistens steil gestellten, vielfach zerstückelten Gräten die beiden äussern Flanken, gleichsam die Vorwerke, der einzelnen Juraketten bilden. Sie sind gewöhnlich bedeutend niedriger als die Gräte der beiden innern aus Hauptrogenstein bestehenden Flanken, welche in der Regel den Kern der Ketten bilden. Auf der Karte wurden sie, wie die entsprechende Masse des Gempen-Plateau, hellgelb bemalt. Was davon zu den Oxfordkalken und was zum eigentlichen Korallenkalk gehört, vermag ich nicht zu unterscheiden. Es bedarf diess noch genauerer Untersuchungen. Manche Versteinerungen scheinen mit denen der Chaille übereinzustimmen. Die horizontale Verbreitung des Korallenkalkes nach den einzelnen Ketten wurde bereits bei den Rogensteinlinien angegeben. [1])

Jüngere jurassische Schichten (Kimmeridge) sind im

[1]) Gewölbe von Korallenkalk beginnen erst im äussersten Westen unseres Kartengebietes.

Aargauer und Basler Jura und den nächst westlich fortsetzenden Ketten, vielleicht einige Stellen am Südabfall der Hauensteinkette bei Egerkingen, Wangen etc. ausgenommen, noch nicht mit Sicherheit ermittelt worden. Nach Gressly gehört der sogenannte Korallenkalk bei Laufen schon zum untern Kimmeridge (Astartien).

10. Tertiärgebilde.

Wir haben tertiäre Conglomerate und Süsswasserkalke am Nordrand und an den südlichen Abhängen der Hasenhubel-Sagenwaldkette, also längs der Vorkette, an verschiedenen Stellen auftreten sehen. In den innern Ketten kommen sie jedenfalls nur sehr spärlich vor, so Süsswasserkalk auf grosser Höhe (über 900 Meter) beim Hummel, so eine Blättermolasse im Längsthal (Muldenthal) von Holderbank, südlich Langenbruck, welche dann westlich über Balstall, Matzendorf u. s. w. im Kanton Solothurn fortsetzt. Aehnliche Tertiärablagerungen, gewöhnlich lockere Sandsteine, füllen die lange Thalmulde von Mümliswyl. In den Spalten und Mulden und an den Gehängen des Korallenkalks sind auch die Bohnerzgebilde, oft mit erheblichen Bohnerzlagern, wie namentlich in den genannten Längsthälern, wo die Molasse darüber liegt, allenthalben in unsern Ketten überaus häufig. Wahrscheinlich wurden sie vor der letzten Hebung der Juraketten abgesetzt.

11. Diluvium.

Innert den Ketten finden sich nirgends Geschiebablagerungen oder einzelne Geschiebe, die man diluvialen Fluthen zuschreiben könnte. Dagegen aber sind an den südlichen sanft abfallenden Korallenkalkgehängen der Hauensteinkette, insbesondere östlich von Olten, mächtige Geröllmassen angelagert. Aehnliche umgeben auch die kleine Kette des Born.

12. Glacialablagerungen.

Der eben erwähnte südliche Abfall des Korallenkalks der Hauensteinkette ist, besonders westlich von Olten, mit grössern und kleinern Blöcken verschiedener alpinischen Gesteine besät, welche, nach der jetzt allgemein herrschenden Ansicht, durch die am Ende der Diluvialperiode weit nach Norden vorgerückten alpinischen Gletscher abgesetzt wurden. Ein schöner Block von Chloritgneiss steht schon innert der Korallenkalkkette nördlich Rickenbach. Einzelne Blöcke finden sich noch in den Hochthälern innert den höchsten Ketten, so mehrere in der Nähe des Schönthals bei Langenbruck (Granit oder Gneiss), beim Dürstel sah ich einen Serpentinblock. Einen Chloritgneiss mit Granaten fand ich auf dem hohen Muschelkalkrücken der Hohen Stelle, und am Nordfuss der Vorkette, wie am Wiesenberg, steigen solche alpinischen Geschiebe zu grosser Höhe über dem Plateau empor, wie ich schon bei der Behandlung des Plateaugebietes angedeutet habe.

Verzeichniss der Petrefacten.

(Die Leitmuscheln sind mit einem * bezeichnet.)

Nachfolgendes Verzeichniss enthält die auf unserm Kartengebiet (Kanton Basel und angrenzende Gebiete) vorkommenden, theils in der Sammlung des Museums, theils in meiner eigenen Sammlung aufgestellten Versteinerungen nach den im Text aufgeführten Formationsabtheilungen geordnet. Die meisten der darin aufgeführten Species habe ich selbst an Ort und Stelle aufgefunden und auf ihre geologische Stellung genau Obacht gegeben. Die Bestimmungen rühren grösstentheils von Herrn Rathsherrn Peter Me-

rian her und verdienen daher alles Zutrauen. Die charakteristischen, allenthalben vorkommenden und durch ihre Menge oder Form ausgezeichneten Versteinerungen, die sogenannten Leitmuscheln, habe ich bei jeder Abtheilung obenan gestellt und mit einem Stern (*) bezeichnet, unterhalb des Striches folgen dann jeweilen die minder häufigen Arten. Man wird in diesem noch sehr unvollständigen Verzeichniss manche, in andern Gegenden sehr häufig vorkommende oder charakteristische, Arten vermissen, die theilweise vielleicht noch sich finden werden und nur zufällig noch nicht in unsern Besitz gelangt sind. Auch harrt noch ein zahlreiches Material der nähern Bestimmung. In wenigen Jahren hoffe ich einen ansehnlichen Nachtrag zu dem nachfolgenden Verzeichniss liefern zu können. Manche Arten aber scheinen in der That nur selten oder gar nicht bei uns vorzukommen, die andern Ortes häufig sind, während andere, wie *Clypeopygus Hugii Ag.*, vorzugsweise nur in unserer Gegend zu Hause sind. Auf den Unterschied zwischen östlichem und westlichem (schwäbischem und französischem) Jura auch in Bezug auf die Fauna der einzelnen Formationen, habe ich schon früher aufmerksam gemacht und gezeigt, dass die Grenze zwischen beiden so ziemlich mitten in unser Kartengebiet fällt. Die charakteristischen Faunen des östlichen und westlichen Jura kommen daher erst in einiger Entfernung von dieser Grenze recht zur Entwicklung. In den Abtheilungen des Muschelkalkes, Keupers, Lias und Unteroolithes treten diese Unterschiede zwischen östlichem und westlichem Jura noch wenig hervor, desto deutlicher aber im obern Jura, wo auch, wie wir gesehen haben, die petrographischen Unterschiede der verschiedenen Facies recht bemerkbar werden. Die an Versteinerungen reichen Fundorte sind auf der Karte mit einer rothen Spirale (Schneckenzeichen) angedeutet.

I. Triasformation.

1. Bunter Sandstein.

Calamites arenaceus Brogn. Rheinfelden.

2 Fische (Palæoniscus?). Degerfelden und Riehen.

1 Reptil: Sclerosaurus armatus H. v. Meyer. Warmbach.

Jede Art jeweilen nur in Einem Exemplar.

2. Muschelkalk.

*Encrinus liliiformis Lam. Stielglieder. Kronen sehr selten.

*Avicula (Gervillia) socialis Bronn.

*Lima striata Schloth.

*L. lineata Schloth.

*Pecten vestitus Goldf.

*Myophoria vulgaris Goldf.

*Terebratula vulgaris Schloth.

*Pemphix Sueurii H. v. Mey.

Gresslya ventricosa Ag.

Myophoria elegans Dunker.

M. lævigata Goldf.

Ostrea subanomia Münst.

Serpula valvata Goldf.

S. Alberti Mer.

S. Burckhardti Mer.

Lingula tenuissima Bronn.

Nautilus bidorsatus Schloth.

Ceratites nodosus de Haan.

Nerita prisca Mer.

Nothosaurus mirabilis Mü. Schweizerhalle.

Hybodus major? Ag. (Flossenstachel). Schweizerhalle.

Nucula.

Turbo, Natica u. dgl. als Steinkerne im obersten Dolomit. Zähne, Knochen und Schuppen von Fischen (Gyrolepis etc.) und von Sauriern: Riehen, Grenzacher-Horn, Schweizerhalle etc.

3. Keuper.

Pecopteris Meriani Brogn.

P. mit Samen. Asp bei Mönchenstein.

*Pterophyllum longifolium Brogn.
Pt. Meriani Brogn.
Neuropteris Gaillardoti Brogn.
N. mehrere andere Sp.
*Equisetum columnare Brogn.
E. mit Blüthenkolben. Neue Welt.
Calamites arenaceus Brogn.
Täniopteris.
Posidonomya minuta Goldf.
Einige kleine Bivalven.
Saurierzähne, am Südfuss des Wartenberges.
Bekannte Fundorte: Neue Welt, Asp, Meyenfels, Moderhalde ob Prattein, Hemmiken etc.

4. Bone-Bed.

Knochen, Schilder, Schuppen, Zähne und Koprolithen (Excremente) von Fischen und Sauriern.
Gresslyosaurus ingens, Knochen eines Reptils von riesigen Dimensionen, von Herrn Gressly am Ufer der Ergolz im Schönthal aufgefunden.
Die Koprolithen sind nach der Analyse des Herrn Dr. Flückiger sehr reich an Phosphorsäure.

II. Juraformation.

A. Schwarzer Jura (Lias).

1. Unterer Lias (Gryphitenkalk etc.).

*Pentacrinus crassus Desor. Stielglieder.
*Terebratula vicinalis arietis Quenst. (T. marsupialis? Ziet.)
*Spirifer tumidus v. Buch.
*Sp. Walcotti Sow.
*Rhynchonella variabilis Schloth.
*Lima gigantea Sow. (Plagiostoma gig.)
*L. duplicata Sow.
*Pecten textorius Schloth.
*P. calvus Goldf. (P. glaber Ziet.)
*Gryphæa arcuata Lam.
*Pholadomya glabra Ag.

*Pleuromya (Unio) liasina Schübl.
*Pl. striatula Ag.
*Pleurotomaria anglica d'Orb. (Pl. gyrata Mer.)
*Ammonites Bucklandi Sow.
*Nautilus intermedius Sow. (N. aratus Schl.)
*Belemnites acutus Miller. (B. brevis Blainv.)

Terebratula Rehmanni v. Buch.
T. marsupialis Ziet.
T. arietis Quenst.
Rhynchonella plicatissima Quenst.
Spirifer rostratus v. Buch.
Unicardium cardioides d'Orb.
Pinna Hartmanni Ziet.
Avicula sinemuriensis d'Orb.
Modiola psilonoti Quenst.
Lima Hermanni Voltz.
L. antiquata Münst.
L. punctata Sow.
L. div. Spec.
Plicatula ventricosa Münst.
Ostrea ungula Münst.
Pholadomya ambigua Ag.
Pleuromya crassa Ag.
Cardinia lavis Ag.
C. sulcata Ag.
C. similis Ag.
C. securiformis Ag.
Pleurotomaria rotellaformis Dunk.
Ammonites Huberi Mer.
A. Leigneleti d'Orb.
A. angulatus Schl.
A. Conybeari Quenst.
A. Kridion Hehl.
A. multicostatus Sow.
A. stellaris Sow.
A. Brooki Sow.

Ammonites obtusus Sow. (A. Turneri Quenst.)
A. bifer Quenst.
A. Birchii Sow.
A. capricornus Schl.
Hybodus reticulatus Ag.
Versteinerte und verkohlte Hölzer, nicht häufig.
Saurierknochen, bei Pratteln.

2. Mittlerer Lias (Belemnitenkalk etc.).

*Spirifer rostratus Schl.
*Gryphæa cymbium Lam.
*Ammonites planicosta Sow.
*Belemnites paxillosus Schl.

Terebratula numismalis Lam., bei uns keineswegs häufig.
T. punctata Sow.
Rhynchonella tetraedra Sow.
Pecten disciformis d'Orb.
Ostrea irregularis Münst.
Pleurotomaria expansa Sow.
Ammonites Davoei Sow.
A. Amaltheus Schloth., bei uns selten.
A. costatus Rim.
A. fimbriatus Sow.
A. Henleyi Sow.
Belemnites umbilicatus Blainv.
B. Fournelianus d'Orb. (B. compressus Stahl.)

3. Oberer Lias (Posidonienschiefer und Jurensismergel).

*Posidonomya Bronni Goldf.
*Ammonites jurensis Ziet., selten ganze Stücke.
*A. radians Rein.
*A. capellinus Schl.
*A. Lythensis v. Buch.

Plicatula spinosa Sow., sonst vorzugsweise im mittleren Lias.
Discina papyracea Quenst.
Lucina Burckhardti Mer.

Pecten æquivalvis Sow.
Aptychus sanguinolarius? Quenst.
Nautilus semistriatus d'Orb.
Belemnites acuarius Schl.
B. exilis d'Orb.
B. clavatus Blainv.
B. compressus Blainv.
Die fischreichen Schichten des schwäbischen Jura (Lias ε) sind bei uns, meines Wissens, noch nirgends gefunden worden. Die Schieferletten des obern Lias trifft man selten bei uns entblösst.

B. Brauner Jura.

1. Unterster brauner Jura (Br. J. α und β Quenst., Murchisonæ-Schichten etc.).

*Inoceramus secundus Mer.
*Trigonia costellata Ag.
*Nucula Hammeri Defr.
*Posidonomya exigua Mer. (P. Suessi? Oppel).
*Pholadomya reticulata Ag.
*Ammonites Murchisonæ Sow., geht auch bis ins δ, wo aber seltener.

Am. variabilis d'Orb.
A. opalinus Rein. (Br. J. α), bei uns nicht häufig.
A. mucronatus d'Orb.
Trigonia tuberculata Ag.
Avicula substriata Bronn.
Gervillia Hartmanni Münst.
Pecten textilis Münst.
Pleuromya donaciformis Goldf.
Pleurotomaria, Nautilus.
Zopfplatten (sandige Schiefer mit langen zopfartigen Erhabenheiten von zweifelhafter Natur. Siehe Quenst. Jura Taf. 46, Fig. 1.)

2. Unterer Eisenrogenstein (Br. J. γ und δ Quenst., Bajocien d'Orb.).

*Rhabdocidaris horrida Mer. (Rh. maxima Desor). Stacheln und einzelne Platten des Leibes.

*Terebratula Meriani Oppel. (T. impressa d'Orb.)
*T. perovalis Sow.
*Rhynchonella intermedia Lam.
*Rh. spinosa Dav.
*Trigonia costata Lam.
*Tr. signata Ag.
*Mytilus (Modiola) cuneatus Sow.
*M. elatior Mer., 6 Zoll lang.
*Avicula Münsteri Bronn.
*Lima proboscidea Sow. (L. pectiniformis Schl.)
*L. propinqua Mer.
*Pecten disciformis Schübler.
*P. personatus Goldf.
*Ostrea Marshii Goldf. (O. cristagalli.)
*O. explanata Goldf.
*Pholadomya media Ag.
*Ph. Zieteni Ag. (Ph. fidicula? Sow.)
*Lyonsia (Gresslya) abducta Ag.
*Pleuromya elongata Ag.
*Pl. tenuistria Ag.
*Ammonites Humphriesianus Sow.
*A. Blagdeni Sow.
*Belemnites giganteus Schl.
*B. canaliculatus Schl.
*Serpula socialis Goldf.
*S. lumbricalis Schl. (S. limax Goldf.)

Ceriopora tuberosa Mer.
Terebratula curvifrons Oppel.
T. Würtembergica Oppel, über 2 Zoll lang.
T. omalogastyr Hehl.
T. intermedia Ziet.
Rhynchonella subtetraedra Dav.
Rh. quadriplicata Ziet.
Lingula Beani Phill.
Ostrea acuminata Sow.
O. calceola Ziet.
Cypricardia acutangula? Phill.

Trigonia striata Sow.
Mytilus Sowerbyanus d'Orb.
M. (Modiola) plicatus Sow.
Pinna semiplicata Mer.
P. crassa Mer.
Avicula hemisphærica Mer.
A. (Monotis) echinata Sow.
Lima tenuistriata Münst.
L. Annonii Mer.
L. concinna Mer.
L. excavata Mer.
L. pectinoides Sow.
L. semicircularis Goldf.
Pecten dentatus Sow.
P. vimineus Goldf. (P. tegularis Mer.)
P. exsculptus Mer.
P. cingulatus? Goldf.
Hinnites tuberculosus d'Orb.
Homomya obtusa Ag.
Gresslya lunulata Ag.
Isocardia minima Sow.
Pleurotomaria excelsa Mer.
Pl. ornata Defr.
Pl. ähnlich der Pl. alimena d'Orb., sehr grosse Steinkerne.
Turbo ornatus Sow.
T. quadricinctus Ziet.
Rhyncholites acuminatus Mer., ein Prachtexemplar von Bubendorf.
Ammonites discus Quenst.
A. subradiatus Sow.
A. Sowerbyi Miller.
A. Braikenridgii Sow.
A. Sauzei d'Orb.
A. Bernoullii Mer.
A. Brogniarti Sow.
A. Gervillii Sow.
Nautilus clausus? d'Orb.
Serpula flaccida Goldf.
S. conformis Goldf.

Serpula grandis Goldf.
Verschiedene Bryozoen. Korallen selten.
Goniomya, Pronoe, Cardium, Ostrea.
Gervillia, Pleuromya, Trichites.
Cidaris (Leib, 1 Ex.). Hemicidaris (Stacheln). Pentacrinus, 2 Spec.
Krebse. Fische (Zähne und Wirbel).
Ichthyosaurus? Kinnladenstücke und andere Knochen, einem Thier von grossen Dimensionen angehörend, vom Fuss des Hasenhubels bei Bukten, aus der Nähe der Murchisonæschichten.

3. Hauptrogenstein (zwischen Br. J. δ und ε).

*Avicula tegulata Goldf.
*Lima modesta Mer., trefflich erhalten.
*L. Annonii Mer.

Isocrinus Andreæ Desor; schön bei Liestal.
Cidaris antiqua Ag., Stacheln.
C. Stacheln, verschiedenen Spec. angehörend.
Terebratula intermedia Sow.
T. glatte oder nur schwach zweigefaltete Sp.
Trigonia Meriani Ag.
T. geographica? Ag.
Patella oolithica Mer.
Serpula socialis Goldf.
Seeigel und Stacheln von Seeigeln, wahrscheinlich denselben Arten, wie die des Bradford angehörend, gewöhnlich fest mit dem Gestein verwachsen, daher schwer bestimmbar: Clypeus, Dysaster und dergleichen.
Venerupis, Mytilus, Lima (grosse Species), Pinna.
Cerithium, wahrscheinlich mehrere Species.
Strophodus (grosse flache Fischzähne, fein gerunzelt).
Kleine Austern (Ostrea), sehr häufig. Astarte.

Oberste Schicht am Wartenberg bei Muttenz:

*Nerinea Bruckneri Thurm.
Lucina lyrata phill.
Buccinum.

4. Bradfordschichten (Cornbrash, Br. J. ε Quenst.).

*Montlivaltia caryophyllata Lam.
*Fungia lævis Goldf.
*Cyclolites Langii Quenst.
*Holectypus (Discoidea) depressus Desor.
*Echinobrissus clunicularis Luid. (Nucleolites Ag.).
*Clypeopygus (Clypeus) Hugii Ag.
*Clypeus sinuatus Leske (Clypeus patella Ag.), im grobkörnigen Oolith, unmittelbar über dem Hauptrogenstein.
*Collyrites ovalis Leske (Disaster analis Ag.).
*Terebratula intermedia Sow. (T. anserina Mer.).
*T. emarginata Quenst.
*Rhynchonella varians Schl.
*Rh. concinna Sow.
*Rh. spinosa Sow.
*Goniomya proboscidea Ag.
*Gresslya lunulata Ag.
*Pleuromya elongata Ag.
*Lucina jurensis d'Orb.
*Isocardia tenera Sow. (Ceromya Ag.).
*Trigonia costata Lam.
*Mytilus (Modiola) bipartitus Lam.
*M. striolaris Mer. (Mod. pulcherrima Röm.).
*M. gibbosus Sow.
*Gervillia Andreæ Thurm.
*Lima gibbosa Goldf. (L. helvetica Oppel).
*L. proboscidea Sow. (L. pectiniformis Schl.).
*Pecten demissus Phill.
*P. squamosus Mer.
*Ostrea Knorrii Volts (O. costata Sow.).
*Pholadomya Bucardium Ag.
*Ammonites Parkinsoni Sow., in dem grobkörnigen Oolith, unmittelbar über dem Hauptrogenstein.
*A. macrocephalus Schl., in den obersten Bradfordschichten, von Oppel schon ins Kelloway gestellt.
*A. triplicatus Quenst. Desgl.
*A. canaliculatus fuscus Quenst.

*Belemnites canaliculatus Schl.
*Serpula arata Mer.

Cidaris antiqua Ag. Stacheln.
Pygurus Michelini Cotteau.
Clypeus rostratus Ag., selten.
Acrosalenia spinosa Ag.
A. exilis Desor.
A. granulata Mer.
A. lens Desor.
A. Meriani Ag.
Hyboclypus gibberulus Ag.
Collyrites ringens? Ag.
Diplopodia pentagona Mc. Coy.
Rhynchonella Badensis? Oppel.
Terebratula corvina Sow.
T. lagenalis Schl. Wurde nicht zu den Leitmuscheln gestellt, da sie in unserm Jura keineswegs häufig ist.
Mactromya littoralis Ag.
Cercomya pinguis Ag.
Corimya elongata Ag.
C. lens Ag.
Homomya gibbosa Ag.?
Astarte modiolaris Lam.
Mytilus signatus Mer.
M. cuneatus Sow.
Avicula affinis Mer.
Lima Bernoullii Mer.
Pecten lens Sow.
P. subspinosus Schloth.
P. (ähnlich P. articulatus Schl., aber feiner gerippt).
Ostrea acuminata? Sow., bei uns selten.
O. Marshii Sow., im Bradford ziemlich selten. Kilchberg.
Pholadomya ovulum Ag.
Pleurotomaria Bruckneri Mer.?
Pl. (grosse, nicht hohe, Species).
Ammonites discus d'Orb.
A. Brogniarti Quenst.

Ammonites Bernoullii Mer.
Serpula vertebralis Goldf.
S. tricarinata Goldf.
Clytia ventrosa H. v. Meyer. (Krebs).
Verschiedene andere Krebse.
Cardium. Lima. Trochus. Cerithium..
Nautilus, sehr grosse Species mit breitem Rücken, ähnlich N. inflatus d'Orb., aus d. Kimmr.
Astræa, Fungia und andere Korallen.
Pentacrinus.

5. Kelloway-Schichten (Br. J. ζ Quenst., Callovien d'Orb.).

a. Thonige Facies (sogenannter Oxfordthon) mit verkiesten Petrefacten.

*Ammonites Lamberti Sow.
*A. hecticus Rein.
*A. hecticus var. lunula Quenst.
*A. hecticus var. compressus Quenst.
*A. athleta Phill.
*A. annularis Rein.
*A. convolutus Schl.
*Belemnites hastatus Blainv.

Pentacrinus pentagonalis Goldf. Stiele.
Pseudodiadema superbum Ag.
Unicardium.
Nucula compressa Mer.
N. Hordeum Mer.
Cucullæa parvula Ziet.
Plicatula Pedum d'Orb.
Rostellaria Danielis Thurm.
R. Gagnebini Thurm.
R. verschiedene Species.
Trochus simplex Mer.
Tr. hieroglyphicus Mer.?
Tr. bicingulatus Mer.?
Ammonites Leachi Sow.

Ammonites cordatus Sow.
A. tartricus Pusch.
A. tortisulcatus d'Orb.
A. scaphitoides Coq.
A. Galdryanus d'Orb.
A. crenatus Brug.
A. bipartitus Ziet.
A. Goliathus d'Orb.
A. caprinus Schl.
A. Constantii d'Orb.
Aptychus hectici Quenst.
A. heteropora Voltz.
Nautilus aganticus? Schl.

b. Eisenoolithische Facies (Oberer Eisenrogenstein).

*Pleuromya gregaria Mer.
*Terebratula impressa Quenst. (T. Mandelslohi Oppel).
*Ammonites Jason Rein.
*A. macrocephalus Schl., steht an der Grenze zwischen Bradford und Kelloway.
*A. triplicatus Quenst., desgleichen.
*A. anceps Rein.
*A. anceps ornati Quenst.
*Belemnites hastatus Blainv.
*B. semihastatus Quenst. (B. Calloviensis Opp. z. Th.).
*Lima proboscidea Sow., setzt aus dem Bradford fort.

Pecten, ähnlich P. demissus Phill.
Gryphæa dilatata? Sow.
Pleurotomaria conoidea? Sow.
Pl. constricta Mer.
Pl. pileata Mer.
Pl. speciosa Mer.
Terebratula Trigeri Dav.
Terebratula, mehrere Species, worunter eine kleine biplicate.
Holectypus arenatus Desor.
H. depressus? Desor.
Collyrites elliptica Lam.

Rostellaria bispinosa? Phill.
Ammonites coronatus Brug.
A. Herweyi Sow.
A. platystomus Rein.
A. hecticus lunula Quenst.
A. hecticus compressus Quenst.
A. convolutus Schl.
A. ornatus Quenst., selten.
A. Lamberti Sow.
Ischryodon Meriani H. v. Mey. Konischer Zahn, scharf längsgerippt, ein Prachtexemplar, 4 Par.-Zoll lang, 2 Zoll Durchmesser an der Basis.

C. Weisser Jura.

1. Oxfordgruppe (W. J. α bis δ Quenst., Oxfordien supérieur d'Orb.)

a. Oxfordkalke und Scyphienkalke (Unterer Korallenkalk).

(Die verschiedenen Unterabtheilungen, bei uns weniger entwickelt, sind hier zusammengestellt worden.)

*Scyphia obliqua Goldf.
*S. reticulata Goldf.
*S. clathrata Goldf.
*Tragos patella Goldf.
*T. rugosum Goldf.
*Cnemidium lamellosum Goldf.
*Cidaris coronata Goldf. Leib und Stacheln.
*Dysaster granulosus Ag.
*Terebratula bisuffarcinata Ziet.
*T. reticularis Schl.
*Pholadomya pelagica Ag.
*Ammonites biplex Quenst. Dessgl. *A. biplex Sow., d'Orb.
*A. polygyratus Rein.

Ceriopora radiciformis Goldf.
C. striata Goldf.
Aulopora intermedia Münst.
Scyphia Buchii Goldf.

Eugeniacrinus caryophyllatus Goldf.
E. moniliformis Münst.
E. nutans Goldf.
Pentacrinus pentagonalis Goldf. Stiele.
P. cingulatus Münst. Stiele.
Cidaris laeviuscula Ag. Leib und Stachela.
C. propinqua Münst.
Collyrites elliptica Lam.
Holectypus.
Terebratula impressa Bronn, im Basler Jura selten.
Rhynchonella striocincta Quenst.
Rh. expansa Mer.
Corimya pinguis Ag.
Nucula mediojurensis Thurm.
Ostrea unguis Mer.
Pholadomya parcicosta Ag.
Ph. cardissoides Ag.
Ph. laeviuscula Ag.
Pleuromya.
Turbo gyratus Mer.
Melania Heddingtonensis Sow.
Natica Pomum Mer.
N. gigas Mer.
Ammonites oculatus Bean.
A. polyplocus Rein.
A. crenatus Rein.
A. div. Spècies.
Belemnites hastatus Blainv.
Serpula prolifera Goldf.
S. planorbiformis Münst.
Araucarites. (Ein wohlerhaltener Zweig von Bubendorf.)
Nodosaria und Cristellaria in Jaspiskugeln.
Verschiedene kleinere Bivalven, selten mit Schale.
Buccinum, Pleurotomaria, Trochus, Melania.
Grosse Mannigfaltigkeit von Spongiten, die wohl fast durchweg mit den von Quenstedt aus dem schwäbischen Jura abgebildeten übereinstimmen.

b. Terrain à Chailles.

*Millericrinus rosaceus Desor. Krone, Stiele und Wurzeln.
*M. echinatus d'Orb. Stiele.
*Cidaris Blumenbachi Münst. (C. florigemma Phill.). Leib u. Stacheln.
*Glypticus hieroglyphicus Desor.
*Stomechinus perlatus Desm.
*Collyrites bicordata Leske. (Disaster ovalis Ag.)
*Anthophyllum obconicum Münst.
*Astræa helianthoides Goldf.
*A. microconos Goldf.
*Agaricia foliacea Quenst.
*Cnemidium rotula Goldf.
*Terebratula bucculenta Sow.
*T. Galienni d'Orb.
*T. Delmontana Opp. (T. lagenalis? d'Orb.).
*T. nutans Mer.
*T. reticulata Schl.
*Rhynchonella Thurmanni Volts.
*Rh. helvetica Schl.
*Pholadomya exaltata Ag.
*Pecten Verdati Thurm. (P. globosus Mer.).
*P. articulatus Schl.
*Ostrea duriuscula Bean. (O. explanaria Mer.)
*O. rastellaris Münst.
*O. gregaria d'Orb.
„Ammonites cordatus Sow.
*A. perarmatus Sow.
*Serpula gordialis Goldf.
*S. filaria Goldf.

Ceriocrinus Milleri König. Krone und Stiele.
Millericrinus Hoferi Mer. Krone.
M. Milleri d'Orb. Krone.
Apiocrinus polycyphus Desor. Stiele und Wurzeln.
Pentacrinus scalaris Goldf. Stiele.
P. tuberculatus Desor. Stiele.
Asterias jurensis Münst.
Cidaris oculata Ag. Leib.

Cidaris mammifera Mer. Leib.
C. Parandieri Ag. Leib.
C. aspera Ag. (Stacheln von C. Parandieri).
C. conifera Ag. Stacheln.
C. cervicalis Ag. Leib und Stacheln.
C. elegans Quenst. Leib.
C. authentica Desor. Stacheln.
Rhabdocidaris cyphacantha Ag. Stacheln.
Diplocidaris gigantea Ag. Stacheln.
Hemicidaris crenularis Ag. Leib.
Hypodiadema florescens Ag.
Pseudodiadema Placenta Ag.
Ps. spinosum Ag.
Diplopodia subangularis Goldf.
Pedina aspera Ag.?
Stromatopora concentrica Goldf.
Str. condensata Mer.
Str. mehrere andere Species.
Hemithyris senticosa Schloth.
Terebratula reticularis Schloth.
T. impressa? Bronn, selten.
Gresslya sulcosa Ag.
Unicardium globosum d'Orb.
Trigonia perlata Ag.
T. monilifera Ag.
Mytilus subpectinatus d'Orb.
M. (Modiola) tegularis Mer.
M., äusserst ähnlich M. jurensis Mer. des Kimmeridge.
Trichites fibrosus Mer.
Gervillia Andreæ Thurm.
Lima proboscidea Sow.
Pecten lens Sow.
P. intertextus Röm.
P. didymus Mer.
P. semibarbatus Mer.
P. subtextorius Münst.
Hinnites velatus Goldf.
Ostrea colubrina Goldf.

Ostrea strigosa Goldf.
O. scabrosa Mer.
Gryphæa dilatata Sow.
Exogyra uniformis Goldf.
Pholadomya parcicosta Ag.
Ph. pelagica Ag.
Ph. flabellata Ag.
Ph. concinna Ag.
Ph. læviuscula Ag.
Ph. cardissoides Ag.
Pleuromya varians Ag.
Pleurotomaria concinna Mer.
Pl. rotundata Mer.
Melania Heddingtonensis Sow.
Neritopsis cancellata Ziet.
Ammonites polygyratus Rein.
A. Goliathus d'Orb.
A. verschiedene andere Spec.
Belemnites hastatus Blainv.
Serpula spiralis Münst.
S. flagellum Münst.
S. duplicata Mer.
S. quinqueangularis Goldf.
S. angulata Mer.
S. puncturata Mer.
Cardium. Arca. Cerithium. Dentalium.
Pentacrinus. Holectypus. Hypodiadema. Lamna.
Vielerlei Korallen: Astræa, Thamnastræa, Meandrina, Anthophyllum, Lithodendron u. a.
Verschiedene Spongiten, doch in geringerer Zahl.
Die Schale der meisten Chaille-Petrefacten ist verkieselt, d. h. durch concentrische Chalzedonringe ersetzt.

c. Geissberg-Schichten.

Collyrites pinguis Desor.
Rhynchonella inconstans Sow.
Terebratula bicornis Mer.
Pleuromya donacina Ag.

Pleuromya cardium Ag.
Pholadomya cor. Ag.
Ph. antica Ag.
Ph. Protei Brogn.
Ph. tumida Ag.
Arcomya helvetica Ag.
Corymya tenera Ag.
Pinna.
Collyrites capistrata Goldf. liegt etwas höher.

2. Korallenkalk (W. J. γ bis ε Quenst., Oxfordien supérieur und Corallien d'Orb. z. Th.).

(Gehört grössern Theils noch zur Oxfordgruppe. Manche Species setzen aus der Chaille hier fort.)

Cidaris Blumenbachi? Münst. Leib.
C. Parandieri Ag. Leib.
C. cervicalis Ag. Stacheln.
C. Stacheln verschiedener Spec.
Asterias jurensis Münst.
*Terebratula insignis Ziet.
T. lagenalis d'Orb.
T. nutans Mer.
T. Galienni d'Orb.
Rhynchonella helvetica Schl.
Rh. inconstans Sow.
Cardium cucullatum Mer.
Trigonia geographica Ag.
Tr. Meriani Ag.
Cucullæa expansa Mer.
Lithodomus Gresslyanus Mer.
L. abbreviatus Mer.
Aucella Solodurensis Mer.
Lima, grosse Species.
Pecten octocostatus Röm.
P. incequicostatus Röm.
P. placunoides Gressly.
P. ziemlich grob gerippte Species.
P. ganz glatte Species.

Nerinea Gossa Röm.
N. suprajurensis Voltz.
Melania Heddingtonensis Sow.
Goniomya, Venerupis. Astarte. Cardium. Arca.
Nerinea. Cerithium. Trochus. Melania.

Oberste Schichten (Uebergang zum Séquanien).

Neritopsis cancellata Ziet. Seewen.
Natica grandis Münster. Hobel.
Ammonites, grosse Species. Laufen.
Pygurus Blumenbachi Dunk. Desgl.
Acrocidaris tuberosa Ag. Hobel.
Acropeltis concinna Mer. Desgl.
Hemicidaris Cartieri Desor. Desgl.
Pseudodiadema hemisphæricum Ag. Desgl.
Ps. Orbignyanum Cotteau. Desgl.

3. Untere Kimmeridge-Schichten (Séquanien-Marcou).

Hieher gehörige Schichten kommen bei Seewen vor, auch gehören die oben beim Korallenkalk angeführten obersten Schichten von Hobel und Laufen wahrscheinlich bereits in dieses Niveau. Der Hauptfundort des Séquanien aus unserer Umgegend, Rädersdorf bei Pfirt, fällt zwar schon ausserhalb unseres Kartengebietes, ist aber nur wenige Stunden von unserer Stadt entfernt, wesshalb die wichtigsten dortigen Vorkommnisse wohl eine Stelle hier verdienen.

Cristellaria sequana Mer.
*Pomatocrinus Hoferi Mer. Leib.
*Apiocrinus Meriani Desor. Stiele und Wurzeln. Leib.
*Solanocrinus sequanus Mer. Armglieder.
Cidaris bacculifera Ag. Leib und Stacheln.
Hemicidaris stramonium Ag. Leib und Stacheln.
Pygurus tenuis Desor.
Pygaster Gresslyi Desor.
*Terebratula humeralis Thurm.
Rhynchonella inconstans Sow.
Pholadomya cancellata Ag.
Pleuromya donacina Ag.
Patella sequana Mer.
Turbo subfunatus d'Orb.

Serpula sequana Mer.
Ostrea mehrere Species.
Versteinertes Holz (stammt vielleicht von benachbarten Tertiärschichten). Ausserdem noch viele andere Versteinerungen.

III. Tertiärformation.

Nur mittel-tertiäre (miocene) Schichten kommen vor.

1. Marine Molasse (Falunien infér. ou Tongrien d'Orb.).

*Ostrea crassissima Lam.
*O. Collini Mer. (O. callifera Lam.). Stetten, Aesch.
*O. crispata Goldf. Bottmingen, Therwyl.
*Balanus delphinus Defr.
*Cerithium plicatum Lam. Bottmingen.
*C. Lima Desh. Stetten.
*Turritella Brocchii Bronn.
*Lamna contortidens Ag.
*L. cuspidata Ag.

Terebratula grandis Blumenb.
Mytilus sericeus Bronn.
M. rhombeus Mer.
Pecten helveticus? Mer.
Ostrea tegulata Goldf.
Pholadomya Meriani Meyer.
Natica gigantea Al. Braun.
Notidanus primigenius Ag.
Manatus? Knochen.
Carcharias. Zähne, verschiedene Species.
Quinqueloculina.
Pholas, Löcher im Hauptrogenstein und Korallenkalk.
Tellina. Cardium. Pectunculus. Cytherea. Lima.
Pecten, grob gerippte Spec. häufig. Aesch.
Calyptraea, Trochus und andere Schnecken, besonders im Muschelconglomerat.
Manches Andere, das noch der nähern Bestimmung bedarf.

2. Süsswasser-Molasse.

*Cinnamomum (Daphnogene) polymorphum Heer. Binningen.
Blätter und Stengel verschiedener anderer Pflanzen, meist undeutlich.
Flabellaria.

Blätter von zwei Palmenarten (Fächerpalme). Dornach.
Versteinerte Hölzer: Coniferen, Palmen. Therwyl.

3. Süsswasserkalk und Süsswasserkiesel.

Chara Escheri Al. Braun.
Ch. inconspicua A. Br.
*Ch. Meriani A. Br.
Unio flabelloides Mer. (ähnl. U. flabellatus Goldf.). Kilchberg.
Helix moguntina Desh.
H. Ramondi Al. Brogn.
H. lunula? Thomæ.
H. verschiedene Species, meist Steinkerne.
Limnæus palustris Drap.
L. elatus Mer. Hummel.
Melania Escheri wurde im Kanton Basel noch nicht gefunden.
Planorbis corneus Müll.
Pl. pseudoammonius Schl. Aesch, Hobel, Hummel, Wildenstein.
Planorbis. Paludina. Limnæus. Cerithium.
Versteinertes Holz (Coniferen).
Planorbis, Paludina, Helix u. a. im Süsswasserkiesel des Birsigthales und der Klosterflechten (Bruderholz).

IV. Quaternäre Bildungen.

1. Diluvialschutt. (Nach Hrn. Rathsh. Merian)

Elephas primigenius Blumb., häufig.
Ursus spelæus Rosenm.
Cervus euryceros Aldrow.
Equus adamiticus Schl.
Hyæna spelæa Goldf.
Bos priscus Boj.
Cervus priscus Kaup.
Rhinoceros tichorhinus Cuv.

2. Löss.

*Succinea oblonga Drap.
*Helix hispida Müll.
H. pulchella Müll.
H. arbustorum Lin.
Pupa secale Drap.
Clausilia, Pupa, Bulimus in verschiedenen Species.

Erklärung der Durchschnitte.

(Siehe Tafel I, Figur I—VIII.)

In den betreffenden Sitzungen habe ich der naturforschenden Gesellschaft mit der geognostischen Karte zugleich 18 Durchschnitte durch das Plateaugebiet und die Ketten des Kantons Basel und der angrenzenden Kantone vorgelegt, die, nebst der Karte, seitdem im mineralogischen Saale des Museums unter Glas ausgestellt sind. Von diesen 18 Durchschnitten habe ich 8 ausgewählt (7 durch die Ketten und 1 durch das Plateaugebiet, sämmtliche von Nord nach Süd gehend) und in beiliegender Tafel zusammengestellt. Sie bilden die Ergänzung der schon früher in Band I, Tafel III und Band II, Tafel IV der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von mir veröffentlichten Durchschnitte durch das Plateaugebiet und die Vorketten unseres Kantons und geben zugleich ein Bild der charakteristischen Reliefverhältnisse unserer Landschaft und ihres Schichtenbaues. Ich werde den Verlauf der einzelnen Durchschnitte jeweilen nur in den markantesten Kettengliedern, vornehmlich den Hauptrogensteingräten, bezeichnen.

I. Titterten-Oberbuchsiten.

Beginnt östlich von Titterten, am Nordfuss des Rankberges (Muschelkalk), geht über die Rogensteingräte der Stüdifluh (Wiesenbergkette), des Helfenberges (Passwangkette), der Wanne (Hauensteinkette) und der Schlosshöhe (Weissensteinkette).

II. Niederdorf-Egerkingen.

Beginnt östlich von Niederdorf am Nordfuss des Dielenberges (Muschelkalk), geht durch die Rogensteingräte des Rehag (Wiesenbergkette), des Schönthal bei Langenbruck (Passwangkette), der Schwengi (Hauensteinkette) und durch den östlichen Ausläufer der Schlosshöhe (Weissenstein-

kette). Die beiden Rogensteinflanken (Nord- und Südflanke) der Passwang- und der Hauensteinkette mit dazwischen liegenden Keuper-Lias-Comben sind gut entwickelt, ebenso die beiden Korallenkalkflanken der Weissensteinkette. Bärenwyl und der Dürstel liegen in Muldenthälern, in denen die Schichten auf beiden Thalseiten gegen den Thalgrund einfallen.

III. Bennwyl-Hägendorf.

Beginnt östlich von Bennwyl am Nordfuss des Sagenwaldes (Hasenhubelkette), geht über die Rogensteingräte des Rehag (Wiesenbergkette), des Kilchzimmers mit dem Bölchen (Passwangkette), des Spahlen-Hofes (Hauensteinkette) und endigt mit dem südlichen Abfall des Korallenkalkes der hier beginnenden Weissensteinkette, westlich von Hägendorf. Die beiden Rogensteinflanken der Passwang- und Hauensteinkette mit dem dazwischen liegenden Muldenthal des Quidam sind auch hier noch deutlich entwickelt.

IV. Diegten-Rickenbach.

Beginnt westlich von Diegten, gleichfalls am Nordfuss des Sagenwaldes, geht durch den Circus südlich von Eptingen und durch den Rogenstein des östlichen Ausläufers des Bölchengrates, wo die Südflanke der beginnenden Passwangkette mit der Nordflanke der Hauensteinkette auf einem kleinen Raum zusammenstösst, und setzt dann durch den südlich fallenden Rogenstein des Homberges (Südflanke der Hauensteinkette) und den gleichfalls südlich fallenden Korallenkalk bis Rickenbach fort. Die Nordflanke der Passwangkette kommt hier nicht zum Vorschein, sondern beginnt erst weiter westlich beim Kilchzimmer.

V. Anwyl-Stüsslingen.

Beginnt südlich von Anwyl, geht über die Rogensteinhöhen der Heidegg (Hasenhubelkette), hier nordfallend, der

Geissflub, hier ausnahmsweise mit Plateaucharakter (Wiesenbergkette) und durch den südfallenden Rogensteingrat des Gugenberges (Hauensteinkette).

VI. Oltingen-Losdorf.

Beginnt westlich von Oltingen am Nordfuss des Siegberges (Muschelkalk), geht durch den bedeutend hohen Löschberg (gleichfalls Muschelkalk) und den südfallenden Hauptrogenstein des Bann (Wiesenbergkette), dann durch den des Dottenberges gleichfalls südfallend (Hauensteinkette) nach den Niederungen bei Losdorf, nördlich der Aare. Die beiden Hauptzüge des Muschelkalkes der Wiesenbergkette treten hier in den mächtigen Höhen des Siegberges und des Löschberges am entschiedensten hervor. Sie entsprechen ohne Zweifel zwei verschiedenen Erhebungen, alsó zwei Ketten, wovon eigentlich nur die nördliche zur Wiesenbergkette gehört, die südliche daher einen besondern Namen (Löschbergkette) erhalten sollte. Doch wurden hier noch beide unter dem gemeinschaftlichen Namen der Wiesenbergkette vereinigt.

VII. Seewen-Balstall.

Beginnt südöstlich von Seewen am Nordfuss der südlich fallenden Rogensteinmasse des Holzenberges, den ich auch noch als ein stark nordwärts über das Korallenkalk-Plateau bei Seewen vorgeschobenes Glied der Hasenhubelkette betrachte, setzt durch die derselben Kette angehörende gleichfalls über das Plateau übergeschobene Rogensteinhöhe nördlich von Reigoldswyl fort und durch die Gräte südlich von Lauwyl (Wiesenbergkette), und geht dann durch die beiden mächtigen Rogensteinflanken der Limmern (Passwangkette) mit dem Passwang als Nordflanke, und durch die Rogensteingewölbe südlich von Mümliswyl (Hauensteinkette) und südlich Balstall (Weissensteinkette). An alle

diese Rogensteinketten schliessen sich zu beiden Seiten Korallenkalkflanken an. Mümliswyl und Balstall liegen in Muldenthälern, deren Grund mit Tertiärgebilden bedeckt ist.

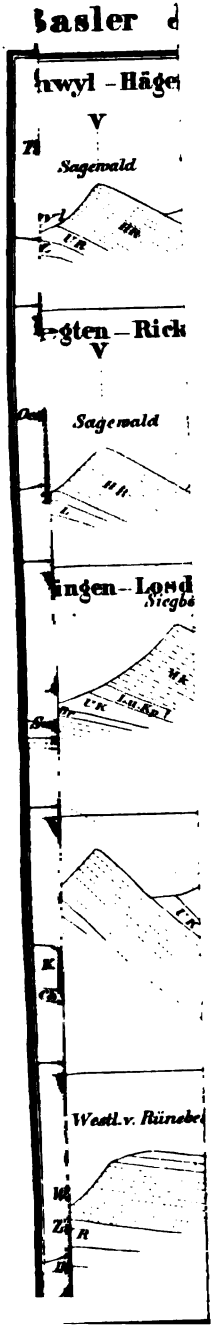
VIII. Zeiningen-Läufelfingen.

Zeigt die Schichtungsverhältnisse des östlichen Plateaugebietes (die des westlichen wurden bereits in den frühern Durchschnitten veranschaulicht), auf dessen Nordseite die tiefern Formationen des Muschelkalkes, Keupers und Lias in der Regel vorherrschen, wesshalb mehr im Süden der Hauptrogenstein darüber zu grosser Höhe ansteigt.

Beginnt im Rheinthal, westlich von Zeiningen, am Nordfuss der weit nach Norden abnorm vorgeschobenen Rogensteinmasse des Sonnenberges, geht über das hohe Muschelkalk-Plateau des Schönenberges, die 750 Meter hohe Rogensteinplatte des Farnsberges, und die Plateaus von Rüneburg und Mettenberg, über den Rogensteingrat des Homburgerberges (Hasenhubelkette), um gegen den Wiesenberg anzusteigen. Die weitere Fortsetzung würde die Muschelkalkgräte der Wiesenbergkette und den Hauptrogenstein der derselben Kette angehörigen Wiesenfluh, sowie den des Dottenberges (Hauensteinkette) durchschneiden.

Abkürzungen.

T = Tertiär. K = Korallenkalk. UK = Unterer Korallenkalk (Oxfordkalk). Br = Bradfordkalk. HR = Hauptrogenstein. UR = Unterer Eisenrogenstein. L = Lias. Kp = Keuper. Mk = Muschelkalk. V = Vorkette (Hasenhubelkette). M = Montterrible-Wiesenbergkette. P = Passwangkette. H = Hauensteinkette. W = Weissensteinkette.


Basler
hwyl - Häge
V
Sagewald
gten - Rick
V
Sagewald
ingen - Losd
Siegb
Westl. v. Rünebe

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

DRITTER THEIL. ZWEITES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1861.

CHEMIE.

Im Laufe des verflossenen Jahres hat Professor Schönbein folgende Mittheilungen gemacht.

I.

Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff oder das Antozon.

In frühern Mittheilungen habe ich darzuthun versucht, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe: ⊖ und ⊕ oder Ozon und Antozon und dieselben in denjenigen Verbindungen enthalten seien, welche unter Entbindung neutralen Sauerstoffgases sich gegenseitig desoxidiren. Ich nannte der Kürze halber diese beiden Gruppen von Oxiden: Ozonide und Antozonide und zeigte, dass das Wasserstoffsuperoxid das Vorbild der Letztern sei und zu denselben namentlich die Superoxide der alkalischen Metalle gehören. Bis jetzt haben wir nur den negativ-activen Sauerstoff (das Ozon) im freien Zustande gekannt; es liegen nun aber Thatsachen vor, aus welchen nach meinem Dafürhalten geschlossen werden darf, dass auch der positiv-active Sauerstoff (das Antozon) ungebunden zu bestehen vermöge. Vom Bariumsuperoxid, für mich BaO + ⊕, weiss jeder Chemiker, dass es, mit einer kräf-

tigen wasserhaltigen Säure zusammengebracht, in ein Barytsalz und Wasserstoffsuperoxid (HO + ⊕) sich umsetzt und in gleicher Weise auch alle Superoxide der alkalischen Metalle sich verhalten. Schon früher ist von mir angegeben worden, und auch Herr Houzeau hat die gleiche Beobachtung gemacht, dass beim Eintragen feingepulverten Bariumsuperoxides in das kalte erste Hydrat der Schwefelsäure Sauerstoffgas sich entbinde, welches einen eigenthümlichen, an Ozon erinnernden Geruch besitzt und überdiess auch feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen vermag, wesshalb man wohl zu der Annahme geneigt sein konnte, dass in dem besagten Gas Ozon enthalten sei. Ich habe diess auch selbst geglaubt, so lange ich nur einen thätigen Zustand des Sauerstoffes kannte; nachdem aber von mir ermittelt war, dass der freie wie der gebundene ozonisirte Sauerstoff durch die Superoxide des Wasserstoffes, Bariums u. s. w. zerstört, d. h. in neutralen Sauerstoff umgewandelt werde und diese und andere Versuche mich zu der Annahme zweier entgegengesetzt thätigen Sauerstoffzustände geführt hatten, musste ich natürlich daran zweifeln, dass aus BaO + ⊕ negativ-activer Sauerstoff entbunden werden könne.

Ich bemühete mich desshalb, zwischen dem aus dem Bariumsuperoxid durch Schwefelsäure abgeschiedenen riechenden Sauerstoff und dem Ozon einen scharf kennzeichnenden Unterschied aufzufinden, was mir, wie ich glaube, auch vollkommen gelungen ist.

Ehe ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche näher beschreibe, sei bemerkt, dass ich mich bei denselben eines Bariumsuperoxides bediente, von dem ich sicher sein durfte, dass es auch keine Spur von Nitrit enthalte, durch welches Salz jedes BaO_2 mehr oder weniger verunreiniget sein könnte, zu dessen Darstellung Baryt angewendet wird, der durch Glühen aus Barytnitrat erhalten worden.

Man sieht aber leicht ein, dass ein so beschaffenes Superoxid, falls es für nitritfrei angesehen würde, zu falschen Schlüssen führen könnte, weil, übergossen mit Schwefelsäurehydrat es ein mit Untersalpetersäure mehr oder minder verunreinigtes Sauerstoffgas liefern müsste, welches NO_4 bekanntlich, wie das Ozon, schon in den geringsten Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier tief bläut und auch dem Ozon nicht ganz unähnlich riecht.

Das von mir angewendete Bariumsuperoxid wurde durch Auflösen des gewöhnlichen (mittelst erhitzten Barytes und Sauerstoffes erhalten) Superoxides in verdünnter Salzsäure, Vermischen dieser Flüssigkeit mit gelöstem Baryt und Auswaschen des gefällten BaO_2 mit Wasser dargestellt, auf welchem Wege man ein blendend weisses, äusserst fein zertheiltes Superoxidhydrat erhält, dem sich das Wasser durch mässiges Erwärmen entziehen lässt. Uebrigens kann man auch schon durch wiederholtes Auswaschen des gewöhnlichen Bariumsuperoxides mit Wasser ein BaO_2 erhalten, welches zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen angewendet werden kann.

Führt man so gereinigtes Bariumsuperoxid in das erste, vollkommen chemisch reine, Hydrat der Schwefelsäure ein, so findet eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas statt, welches einen Geruch zeigt, der erwähntermassen an denjenigen des Ozones erinnert, sich jedoch davon noch merklich unterscheidet. Athme ich diesen Sauerstoff wiederholt durch die Nase ein, so erregt er in mir die Empfindung von Ekel, welche Wirkung das Ozon auf mich nicht hervorbringt. Besagtes Gas hat überdiess auch doch das Vermögen, einen darin aufgehangenen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres ziemlich rasch zu bläuen.

Lässt man mittelst einer hiezu geeigneten Vorrichtung das aus BaO_2 entbundene Gas durch eine niedere Wassersäule strömen und hängt man während dieses Vorganges

einen feuchten Streifen des eben erwähnten Reagenspapieres über der Flüssigkeit auf, so wird derselbe allmählig sich bläuen und das austretende Gas auch noch ein wenig riechen.

Ist solcher Sauerstoff längere Zeit durch eine verhältnissmässig sehr kleine Menge Wassers gegangen, so wird diese Flüssigkeit für sich allein zugefügten verdünnten Jodkaliumkleister nicht bläuen, diess aber beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung sofort thun. Ebenso wird das gleiche Wasser die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung entfärben, das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung bläuen, kurz alle die oxidirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxid so bestimmt und scharf kennzeichnen.

Lässt man den riechenden Sauerstoff in eine trockene Flasche treten und wird er nur kurze Zeit mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Wassers geschüttelt, so verschwindet der ozonähnliche Geruch des Gases vollständig, wie es auch die Fähigkeit verliert, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, und kaum wird nöthig sein beizufügen, dass auch dieses Wasser die charakteristischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxides nachzuahmen vermag.

Durch wiederholtes Schütteln des gleichen Wassers mit grössern Mengen des riechenden Sauerstoffes werden natürlich seine Wasserstoffsuperoxidreactionen immer stärker und gelangt man dahin, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit einigen Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt, sich lasurblau färbt und die gleiche Färbung dem damit geschüttelten Aether unter Entbläuung des Wassers ertheilt, eine Reaction, welche für HO_2 so charakteristisch ist.

Am bequemsten bereitet man sich solches oxidirende und reducirende Wasser auf folgende Weise. Man bedeckt

den Boden eines grössern und an seinem obern Rande abgeschliffenen Glascylinders einige Linien hoch mit destillirtem Wasser, stellt in dieses Gefäss einen kleinen und niedrigen Cylinder, zum Theil mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllt, führt nun vermittelst eines Glasrohres in diese Flüssigkeit fein zertheiltes Bariumsuperoxid ein, je auf einmal nur kleine Mengen, und bedeckt sofort den grössern Cylinder mit einer geschliffenen Glasplatte. Hat der Sauerstoff im Gefässe seinen Geruch und die Fähigkeit verloren, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, so wird aufs Neue BaO_2 in die Säure gebracht und diese Operation jeweilen wiederholt. Nachdem das Wasser einige Zeit sich unter diesen Umständen befunden, wird es alle die Reactionen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen.

Voranstehende Angaben lassen daher nicht im Mindesten daran zweifeln, dass der in Rede stehende riechende Sauerstoff es sei, welcher bei seinem Zusammentreffen mit Wasser HO_2 erzeuge und eben darin der Grund liege, weshalb dieses Gas beim Schütteln mit Wasser seinen eigenthümlichen Geruch verliert.

Da aber die Menge des selbst mit verhältnissmässig grossen Quantitäten riechenden Sauerstoffes erhaltenen Wasserstoffsuperoxides eine so kleine ist, dass sie nur mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden kann, so erhellt hieraus, dass das aus BaO_2 entbundene Gas auch nur eine äusserst kleine Menge solchen Sauerstoffes enthält, welcher der chemischen Verbindung mit HO fähig ist. Der Rest verhält sich wie gewöhnlicher Sauerstoff, welcher nach meinen Erfahrungen als solcher mit Wasser durchaus kein HO_2 zu erzeugen vermag. Weshalb das aus BaO_2 entwickelte Gas dem grössten Theile nach aus neutralem oder geruchlosem Sauerstoff besteht, wird später angegeben werden.

Da obigen Angaben gemäss unser riechender Sauerstoff auch die Fähigkeit besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium frei zu machen, so ersieht man hieraus, dass dieser Sauerstoff in einem thätigen Zustande sich befindet, und es fragt sich nun, ob derselbe ⊖ oder ⊕, Ozon oder Antozon sei.

Ich will hier auf den Geruch als chemisches Erkennungsmittel keinen besondern Werth legen, obwohl er in manchen Fällen gewiss Beachtung verdient, aber ein um so grösseres Gewicht auf das eigenthümliche Verhalten des in Rede stehenden riechenden Sauerstoffes zum Wasser, aus welchem allein schon, wie ich glaube, die Verschiedenheit dieses Gases vom Ozon auf die zweifelloseste Weise hervorgeht.

Lässt man ozonisirten Sauerstoff auch noch so lange durch Wasser strömen oder wird derselbe mit dieser Flüssigkeit längere Zeit geschüttelt, so erzeugt sich nach meinen ältern und neuesten Versuchen selbst nicht die schwächste Spur von Wasserstoffsuperoxid: ⊖ verharrt in seinem isolirten riechenden Zustand, wie auch das Wasser völlig unverändert bleibt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ozon und dem aus BaO_2 entwickelten riechenden Sauerstoff besteht somit darin, dass letzterer unmittelbar und bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxid sich vereiniget, während dem Ozon diese Fähigkeit abgeht; wir werden aber später noch einige andere Mittel kennen lernen, durch welche die beiden thätigen Sauerstoffarten sich leicht von einander unterscheiden lassen.

Das Wasserstoffsuperoxid als HO + ⊕ betrachtend, muss ich es ganz natürlich finden, dass nur ⊕, nicht aber auch ⊖ oder O als solche mit Wasser sich chemisch verbinden, und eben aus der Thatsache, dass ein Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes mit Wasser HO_2 er-

zeugt, glaube ich auch schliessen zu dürfen, dass dieses Gas positiv-activen Sauerstoff enthalte und diesem ⊕-Gehalte seinen ozonähnlichen Geruch wie auch die Fähigkeit verdanke, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen.

Da im Verhältniss zu der Menge des aus BaO_2 erhaltenen und mit HO behandelten Sauerstoffes nur sehr kleine Quantitäten HO_2 gebildet werden, so erhellt hieraus, dass der besagte Sauerstoff auch nur zum kleinsten Theil aus ⊕ bestehe, und es fragt sich desshalb, warum nicht die ganze Menge des abgeschiedenen Gases im ⊕-Zustande sich befinde, da doch meiner Annahme gemäss das Bariumsuperoxid BaO + ⊕ sein soll.

Von ⊖ wissen wir, dass es schon bei einer mässig hohen Temperatur in O umgewandelt wird, und ich habe allen Grund anzunehmen, dass durch Erhitzung auch ⊕ in O sich überführen lässt. Nun beim Zusammentreffen des Bariumsuperoxides mit dem Schwefelsäurehydrat findet eine starke Erhitzung statt, und wenn auch durch SO_3 aus BaO_2 das ⊕ als solches abgetrennt wird, so muss dasselbe doch sofort eine Zustandsveränderung erleiden, d. h. aus ⊕ O werden und entgeht hierbei nur ein kleiner Bruchtheil des entbundenen Sauerstoffes dieser durch die Wärme bewerkstelligten Umwandlung.

Ich finde in der That, und es ist von mir schon früher auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden, dass der aus BaO_2 entwickelte Sauerstoff um so stärker riecht, oder mit Wasser um so mehr HO_2 erzeugt, also um so reicher an ⊕ ist, je sorgfältiger bei seiner Abscheidung die Erhitzung vermieden wird, was einfach schon dadurch geschehen kann, dass man je auf einmal nur kleine Quantitäten fein zertheilten BaO_2 mit verhältnissmässig grossen Mengen möglichst kalten Schwefelsäurehydrates in Berührung setzt. Es ist daher für mich sehr wahrscheinlich, dass das ganze zweite Sauerstoffäquivalent des Bariumsuperoxi-

des im ⊕-Zustand erhalten und gar kein O auftreten würde, falls es möglich wäre, seine Abtrennung von BaO ohne Erhitzung zu bewerkstelligen.

Diese Bedingung habe ich so zu erfüllen gesucht, dass ich anstatt des Schwefelsäurehydrates das feste Kalibisulfat in Anwendung brachte und innig mit Bariumsuperoxid mengte. Aus einem solchen Gemeng entbindet sich allerdings bei gewöhnlicher Temperatur einiges freie ⊕, wie daraus zu schliessen, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in einem verschlossenen Gefäss aufgehangen, dessen Boden mit dem besagten Gemeng bedeckt ist, nach und nach auf das Tiefste sich bläut oder trockenes sich bräunt; es geht jedoch diese Entwicklung so langsam von Statten, dass ein solches Verfahren nicht praktisch ist.

Da schon das an HO, BaO u. s. w. gebundene ⊕ nicht nur mit dem freien — sondern auch gebundenen ⊖ zu O sich auszugleichen vermag, so stand zu erwarten, dass auch das freie ⊕ einen desoxidirenden Einfluss auf die ⊖-haltigen Verbindungen ausüben werde. Und dem ist auch so, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Aus einem Gemische verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung wird meinen Versuchen gemäss durch Wasserstoffsuperoxid u. s. w. Berlinerblau ausgeschieden in Folge der durch ⊕ unter diesen Umständen bewerkstelligten Reduction des Eisenoxides zu Oxidul. Um nun in bequemster Weise zu zeigen, dass auch das freie ⊕ diese Reduction bewirke, führe man einen mit dem besagten Gemische getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres in den aus BaO_2 eben sich entbindenden Sauerstoff ein und man wird sehen, dass das Papier um so rascher sich bläut, je stärker der besagte Sauerstoff ozonartig riecht. Ein gleicher Streifen in ozonisirtem Sauerstoff aufgehangen, zeigt diese rasche Bläuung durchaus nicht und verhält sich darin wie in gewöhnlichem Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft.

Da die meisten organischen Materien und namentlich auch das Papier reducirend auf die gelösten Eisenoxidsalze einwirken, so bläut sich allerdings ein mit dem erwähnten Gemisch getränkter Papierstreifen nach und nach von selbst; dass aber die Bläuung des Reagenspapieres in ⊕ nur zum kleinsten Theile von dieser Ursache herrühre, beweist die viel grössere Raschheit, mit der die Färbung des Papieres in dem besagten Gas erfolgt, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass man ein Ende des getränkten Streifens in das ⊕-haltige Gefäss bringt, während man das andere Ende ausserhalb d. h. in der atmosphärischen Luft hängen lässt. Der eingeschlossene Theil des Papieres wird in der gleichen Zeit ungleich tiefer sich bläuen, als diess der freie thut. Da dieses Reagenspapier im ozonisirten Sauerstoff nicht schneller als im gewöhnlichen sich bläut, so lässt sich auch dasselbe benützen, um das Ozon vom Antozon, die sich in mancher Beziehung doch sehr ähnlich sind, leicht von einander zu unterscheiden.

Mir vorbehaltend, in einer künftigen Mittheilung über die Verschiedenheit des electromotorischen Verhaltens beider thätigen Sauerstoffarten Näheres zu sagen, will ich mich heute auf die Angabe beschränken, dass wie ⊖ so auch ⊕ das Platin negativ polarisirt, letzteres jedoch gegen ⊖ positiv sich verhält.

Da ich es für wahrscheinlich halte, dass freies ⊕ mit freiem ⊖ eben so zu O sich ausgleichen werde, wie diess das gebundene ⊕ und ⊖ in den Antozoniden und Ozoniden thun, so vermuthe ich auch, dass die beiden thätigen Sauerstoffarten bei ihrem Zusammentreffen geruchlos werden, worüber ich demnächst Versuche anzustellen gedenke.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass ich das Bestehen des freien positiv-activen Sauerstoffes als einen weitern Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, dass der gewöhnliche Sauerstoff der chemischen Polarisa-

tion fähig sei, obwohl ich der Ansicht bin, dass die schon früher von mir ermittelten Thatsachen zu diesem Schlusse vollkommen berechtigten. Wenn nun unlängst die Behauptung ausgesprochen worden ist, dass die heutige Typentheorie meine Annahme überflüssig mache und alle die ungewöhnlichen, den Sauerstoff betreffenden Thatsachen, mit welchen ich die Gesellschaft seit einigen Jahren unterhalten habe, genügend zu erklären vermöge, so will ich die Entscheidung hierüber der Zeit überlassen. Was mich betrifft, so bin ich der Meinung, dass meine Annahme ungleich weniger hypothetisch, als die Theorie sei, durch welche jene beseitiget sein soll.

Wie räthselhaft die nächste Ursache der von mir angenommenen Verschiedenheit der Zustände des Sauerstoffes uns dermalen auch noch erscheinen muss, so kann dieser Umstand selbst doch wohl kein Grund sein, wesshalb diese Zustände nicht in Wirklichkeit zu bestehen vermöchten. Sollte es aber mit dieser dreifachen Zuständlichkeit des Sauerstoffes denn doch seine Richtigkeit haben, so sieht man leicht ein, dass eine solche Thatsache für die theoretische Chemie nichts weniger als ganz gleichgültig sein könnte. Und wollte man durch eine Hypothese, die selbst wieder auf Hypothesen gebaut ist, die chemische Polarisation des Sauerstoffes wegerklären, so würde dadurch, fürchte ich, der Wissenschaft, welche es doch vor Allem mit Wirklichkeiten zu thun hat, kein sehr grosser Vorschub geleistet werden.

Alles, was ich bei der Beurtheilung meiner Ansicht gethan wünsche, ist einfach diess: dass nicht nur diese oder jene, sondern die sämmtlichen Thatsachen, aus welchen ich glaubte, die chemische Polarisation des Sauerstoffes folgern zu dürfen, mit Unbefangenheit gewürdiget werden. Findet man dann für alle diese Thatsachen eine Deutung besser und gegründeter, als die Meinige ist, so

werde ich sicherlich der Erste sein, der seinen Irrthum unumwunden anerkennt. Da aber zur Zeit eine solche Erklärung noch nicht vorliegt, so wird man mir es wohl auch nicht verübeln, wenn ich einstweilen noch bei meiner bisherigen Ansicht verbleibe.

II.

Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath.

Im Jahre 1842 machte Herr Schafhäutl die Chemiker auf dieses so merkwürdige Mineral durch eine Arbeit aufmerksam, in welcher er zu zeigen suchte, dass es eine kleine Menge unterchlorichtsauren Kalkes enthalte und von diesem Salze der eigenthümliche Geruch herrühre, welcher sich beim Reiben des Wölsendorfer Flussspathes in so auffallender Weise entwickelt. Vor mehreren Jahren stellte ich mit einer sehr kleinen und von fremdartiger Materie stark durchsetzten Menge dieses Spathes einige Versuche an, die unzweifelhaft zeigten, dass das Mineral ein oxidirendes Agens enthält, indem es das Vermögen besass, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, Indigolösung zu zerstören u. s. w. Diese und noch einige andere, das Verhalten des Spathes betreffenden Angaben theilte ich der hiesigen naturforschenden Gesellschaft in einer Notiz mit, welche sich auch in Erdmann's Journal abgedruckt findet und in der ich mich dahin aussprach, dass der eigenthümliche Geruch, die oxidirenden Wirkungen u. s. w. des fraglichen Flussspathes durch die Annahme des Hrn. Schafhäutl noch am genügendsten sich erklären lassen.

Herr Schrötter machte unlängst die Ergebnisse seiner mit dem gleichen Mineral angestellten Versuche bekannt,

welche den Wiener Chemiker zu dem Schlusse führten, dass es Ozon enthalte und dieser Materie seinen eigenthümlichen Geruch, oxidirende Wirkungen u. s. w. verdanke.

Der Schrötter'sche Aufsatz veranlasste Herrn Schafhäutl, mir einige hundert Gramme des Wölsendorfer Flussspathes gütigst mit dem Gesuche zu übersenden, denselben einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die bis dahin zweifelhaft gebliebene Natur der in dem Mineral enthaltenen riechenden und oxidirenden Materie zu ermitteln.

Diesem Wunsche entsprach ich sofort um so bereitwilliger, als mich der Gegenstand selbst aus mehr als einem Grunde nicht wenig interessiren musste, Herrn Schrötter's Angaben aller Beachtung werth waren und mir durch die Freigebigkeit des Herrn Schafhäutl endlich ein Material zur Verfügung gestellt wurde, so vortrefflich, wie ich es bis dahin nie gesehen hatte und für die gewünschte Untersuchung nicht besser hätte sein können.

Der mir überschickte Flussspath von tief schwarzblauer Färbung zeigt durch seine ganze Masse hindurch beinahe keine fremdartige Beimengung, sehr ungleich den früher von mir untersuchten Stückchen, und entwickelt beim Reiben einen ganz ungewöhnlich starken Geruch.

Ich erlaube mir nun die Ergebnisse meiner mit diesem Material in neuester Zeit angestellten Untersuchungen der Gesellschaft mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in mehr als einer Hinsicht ein ungewöhnliches Interesse besitzen und dem Wölsendorfer Flussspath eine ganz eigenthümliche Bedeutung verleihen.

Was nun zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welchen unser Spath schon beim Ritzen mit dem Messer und noch stärker beim Reiben entwickelt, so ähnelt er unstreitig demjenigen des Ozones, ist aber von diesem den-

noch unverkennbar verschieden, wie ich mich hievon durch zahlreiche Vergleichungen überzeugt habe. Zerreibe ich rasch ein grösseres Stück des Minerales, d. h. kommt der Spathgeruch mit möglichster Stärke in die Nase, so erregt er mir Ekel, welche Wirkung, wie schon bemerkt, das von mir durch die Nase eingeathmete Ozon durchaus nicht hervorbringt.

Wie untergeordneten Werth ich nun auch auf die wahrgenommene Verschiedenheit beider Gerüche lege, so liess sie mich doch an der Richtigkeit der Schrötter'schen Annahme zweifeln, dass im Wölsendorfer Flussspath Ozon enthalten sei, wie sehr auch einige der von dem Wiener Chemiker vorgebrachten Gründe zu Gunsten seiner Ansicht sprechen mochten. Dieser Zweifel wurde noch dadurch verstärkt, dass ich nicht umhin konnte, zwischen dem Geruche des aus BaO_2 entwickelten Sauerstoffes und demjenigen unseres Flussspathes eine grosse Aehnlichkeit wahrzunehmen. Ich musste es daher für möglich halten, dass in diesem Mineral freies Antozon oder positiv-activer Sauerstoff eingeschlossen sei, und dass ich richtig vermuthete, werden die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen.

Reibt man 20 Grm. des Spathes mit 60 Grm. destillirten Wassers 10—15 Minuten lang lebhaft zusammen, so wird auch unter diesen Umständen der eigenthümliche Geruch, besonders im Anfange der Operation, noch deutlich wahrgenommen und bringt die vom Mineral abfiltrirte Flüssigkeit folgende Wirkungen hervor:

1. Sie wird durch Silbernitratlösung nicht, äusserst schwach durch kleesaures Ammoniak und eben so durch verdünnte Schwefelsäure getrübt.

2. Sie bläut für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister gar nicht oder nur äusserst schwach, thut diess aber augenblicklich und auf das allerstärkste beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Es darf je-

doch hier der Umstand nicht unerwähnt bleiben, dass das Wasser, nachdem es nur kurze Zeit, z. B. eine halbe Minute mit dem Spathe zusammen gerieben und dann abfiltrirt worden, für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, diess aber nach kurzem Stehen nur unter Mitwirkung der erwähnten Eisenoxidulsalzlösung thut.

3. Sie entfärbt sofort eine schon merklich stark geröthete und mit SO_3 angesäuerte Lösung des Kalipermanganates unter Entbindung von Gasbläschen.

4. Sie bläut ziemlich rasch das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung unter allmähliger Fällung von Berlinerblau.

5. Gebläut durch Indigotinctur, zerstört sie für sich allein den ihr beigemischten Farbstoff nur langsam, bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aber beinahe augenblicklich.

6. Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen.

7. Mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt sie sich merklich blau, welche Färbung aber bald verschwindet unter noch sichtlicher Gasentbindung und Bildung von Chromoxidsulfat.

8. Mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3-haltiger Chromsäurelösung zusammen geschüttelt, färbt sie jenen merklich stark lasurblau.

9. Mit Platinmohr oder Bleisuperoxid nur kurze Zeit zusammen geschüttelt, verliert sie unter noch wahrnehmbarer Gasentbindung das Vermögen, die unter §§. 2—8. beschriebenen Wirkungen hervorzubringen.

Aus §. 1. erhellt, dass unsere Flüssigkeit keine erkennbare Menge Chlores, und nur schwache Spuren einer Substanz enthalte, fällbar durch kleesaures Ammoniak und Schwefelsäure. Ob dieselbe Kalk oder Baryt, ob beides oder etwas Anderes sei, und an welche Säure oder Säuren

diese nur spurweise vorhandene Base oder Basen gebunden, kann nur an grösseren Mengen unseres Flussspathes ermittelt werden.

Was dagegen die unter §§. 2—9. erwähnten Reactionen betrifft, so lassen sie keinem Zweifel Raum, dass die besagte Flüssigkeit in schon merklicher Menge Wasserstoffsuperoxid enthalte, und es fragt sich nun, wie das Auftreten dieser Verbindung in dem mit unserem Flussspathe behandelten Wasser zu erklären sei.

Selbstverstanden ist die Annahme, dass HO_2 bereits fertig gebildet in dem Mineral vorkomme, eine durchaus unzulässige, einfach schon desshalb, weil das Wasserstoffsuperoxid geruchlos ist und bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht zersetzt. Da das in unsern Laboratorien bereitete concentrirte HO_2 — und in diesem Zustande müsste es doch wohl im Spathe vorhanden sein — so rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so wäre die Annahme, dass diese lockere Verbindung in dem Wölsendorfer Mineral seit Jahrtausenden unzerlegt sich erhalten hätte, eine ziemlich kühne Voraussetzung.

Reibt man den Spath so lange trocken, bis er in das feinste Pulver verwandelt ist, d. h. so lange, bis weiteres Reiben keinen Geruch mehr aus ihm entwickelt, so hat er auch das Vermögen eingebüsst, mit Wasser zusammen gerieben, HO_2 zu erzeugen. Wird das Mineral gehörig lange mit Wasser zusammen gerieben, unter mehrmaliger Erneuerung dieser Flüssigkeit, so geht ihm auch unter diesen Umständen die Fähigkeit verloren, mit weiterem Wasser wie immer lange behandelt, selbst nur die kleinste Spur von HO_2 zu bilden, oder im trockenen Zustande gerieben, irgend welchen Geruch zu entwickeln. Rieb ich 10 Grm. Spathes mit 20 Grm. Wassers 10 Minuten lang lebhaft zusammen, wurde dann das Wasser entfernt und das Mineral abermals mit neuen 20 Grm. Wassers 10 Minuten zusammen

gerieben, so vermochte die abfiltrirte Flüssigkeit unter Mithilfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides noch sehr augenfällig hervorzubringen, und doch war das Vermögen des Spathes, HO_2 zu erzeugen, noch nicht erschöpft. Um zu diesem Ziele zu gelangen, musste ich die gleiche Operation fünfmal wiederholen und dabei 100 Grm. Wassers verwenden. Ebenso verliert durch kurze Erhitzung unser Flussspath die Fähigkeit, beim Reiben einen Geruch zu entwickeln und damit auch das Vermögen, mit Wasser HO_2 hervorzubringen.

Ausser dem Wölsendorfer Mineral untersuchte ich auch einige andere Flussspäthe verschiedener Fundorte, fand jedoch keinen, der Wasserstoffsuperoxid auch nur spurweise erzeugt hätte, es ging aber auch allen diesen Späthen die Eigenschaft ab, beim Reiben einen Geruch von sich zu geben. In unserer öffentlichen Mineraliensammlung befindet sich indessen ein blauer Flussspathsand, die sogenannte „Flusserde", welcher beim Reiben einen sehr schwachen Geruch zeigt, und mit verhältnissmässig wenig Wasser zusammen gerieben, eine Flüssigkeit liefert, welche die Reactionen des Wasserstoffsuperoxides hervorbringt, zwar in einem schwachen, aber doch noch augenfälligen Grade. Als Fundort dieser Flusserde ist „Wasendorf" angegeben, was vermuthen lässt, dass es Wölsendorf heissen sollte.

Alle diese Thatsachen, denke ich, beweisen zur Genüge, dass die Fähigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, während seiner mechanischen Zertheilung eine eigenthümlich riechende Materie zu entwickeln, auf das Innigste zusammenhängt mit dem so merkwürdigen Vermögen, beim Zusammenreiben mit Wasser HO_2 zu erzeugen, dass mit andern Worten die in dem Mineral eingeschlossene riechende Materie es ist, welche mit HO das Wasserstoffsuperoxid hervorbringt.

In dem voranstehenden Aufsatz ist gezeigt worden, dass freies ⊕ mit HO unmittelbar zu HO_2 zusammentrete, das freie Ozon oder ⊖ aber vollkommen gleichgültig gegen das Wasser sich verhalte. Da nun erfahrungsgemäss die riechende Materie des Wölsendorfer Flussspathes mit HO ebenfalls HO_2 erzeugt, so sind wir, denke ich, vollkommen zu dem Schlusse berechtigt, dass sie nichts anderes als positiv-activer Sauerstoff oder Antozon sei.

Die Anwesenheit des freien ⊕ in dem besagten Spathe erklärt auf die einfachste Weise die Eigenthümlichkeiten des Minerales: beim Zerreiben desselben wird das darin eingeschlossene Antozon seiner Gasförmigkeit halber entweichen und den eigenthümlichen Geruch verursachen; beim Zusammenreiben des Spathes mit Wasser tritt der grössere Theil des Antozones an HO, um Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen, während der kleinere Theil in die Luft geht, und durch Erhitzung verliert das Mineral seine Eigenschaften einfach desshalb, weil unter diesen Umständen ⊕ in O übergeführt wird.

Für die ⊕-haltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes kann noch ein anderer Beweis sehr schlagender Art geführt werden, welcher auf der Thatsache beruhet, dass ⊕ und ⊖ zu O sich ausgleichen. Ist in diesem Mineral wirklich ⊕ vorhanden, so kann dasselbe mit einem Ozonid und Wasser zusammen gerieben, kein Wasserstoffsuperoxid mehr erzeugen, desshalb nämlich, weil der negativ-active Sauerstoff des Ozonides mit dem ⊕ des Spathes zu O sich neutralisirt und dieses als solches der chemischen Verbindung mit Wasser unfähig ist. Reibt man gleiche Theile des Spathes und Bleisuperoxides (PbO + ⊖) auch noch so lange zusammen, so wird das Wasser dennoch keine Spur von HO_2 enthalten, eben so wenig als meinen früheren Versuchen gemäss diese Verbindung aus einem mit einer wässrigen Säure behandelten Gemeng von BaO + ⊕ und PbO + ⊖

erhalten werden kann. Ich will beifügen, dass auch die übrigen ⊖-haltigen Verbindungen wie das Bleisuperoxid sich verhalten, in welcher Hinsicht namentlich die Uebermangansäure erwähnt zu werden verdient, die unter geeigneten Umständen durch unsern Spath zu Manganoxidul reducirt wird. Reibt man eine gehörige Menge dieses Minerals mit stark verdünnter, aber doch noch deutlich gerötheter und durch SO_3 angesäuerter Lösung des Kalipermanganates zusammen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit entfärbt erscheinen, was die stattgefundene Reduction der Uebermangansäure beweist, welche selbstverständlich durch das ⊕ des Spathes bewerkstelliget wird. Dass die Flüssigkeit kein HO_2 enthalte, ist kaum nothwendig ausdrücklich zu bemerken.

Es ist weiter oben der sonderbaren Thatsache erwähnt worden, dass das frisch mit dem Spath abgeriebene Wasser für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen vermöge, diese Eigenschaft aber schon nach kurzer Zeit nicht mehr zeige, um dann nur unter Mithilfe einer Eisenoxidulsalzlösung die gleiche Wirkung in noch augenfälligerer Weise hervorzubringen. Diese Thatsache hat höchst wahrscheinlich darin ihren Grund, dass anfänglich noch ein Theil des Antozones im Wasser bloss gelöst und eben dieses noch freie ⊕ es ist, welches das Jod aus dem Jodkalium des Kleisters frei macht. Bald vereiniget sich jedoch dieses Antozon mit dem Wasser zu HO_2, welches nach meinen Erfahrungen im stark verdünnten Zustand den Jodkaliumkleister nur bei Anwesenheit eines Eisenoxidulsalzes augenblicklich zu bläuen vermag.

Ueber die Menge des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Antozones habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ich indessen nur als vorläufige angesehen wissen möchte. Da bekanntlich die Uebermangansäure der SO_3-haltigen Lösung des Kalipermanganates durch HO_2 unter

Entbindung von O, Bildung von Manganoxidulsulfat und Entfärbung der Flüssigkeit zu Manganoxidul reducirt wird und angenommen werden darf, dass der in $Mn_2\ O_2 + 5\ \ominus$ enthaltene negativ-active Sauerstoff die gleiche Menge positiv-activen Sauerstoff zur Ueberführung in O erfordere, so habe ich hierauf zur Bestimmung des $\oplus$-Gehaltes des Wölsendorfer Flussspathes eine Titrirmethode zu gründen versucht. Fünf Gramme dieses Spathes wurden erst 40 Minuten lang mit 50 Grm. Wassers, welches 1 % Schwefelsäure [1]) enthielt, lebhaft zusammen gerieben; hatten sich die gröblichern Theile des Minerales aus der Flüssigkeit abgesetzt, so wurde diese auf ein Filtrum gegossen, der rückständige Spath noch zweimal mit je 25 Grm. angesäuerten Wassers abgerieben und Alles auf das Filter gebracht. Nachdem die Flüssigkeit vollständig abgefröpfelt war, wusch ich den Rückstand mit noch weitern 25 Grm. sauren Wassers aus, in der Absicht, auch noch die letzten Spuren des darin vorhandenen HO_2 wegzunehmen. Da das zurückgebliebene Spathpulver, aufs Neue mit Wasser zusammen gerieben, keine nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxid mehr zu erzeugen vermochte, so konnte der $\oplus$-gehalt des Minerales als vollkommen erschöpft betrachtet werden.

Zu dem gesammten, mit dem Spath erhaltenen HO_2-haltigen Wasser tröpfelte ich so lange ebenfalls angesäuerte Kalipermanganatlösung, als diese noch entfärbt wurde, und ich füge bei, dass die besagte Lösung so titrirt war, dass ein Gramm derselben ein Milligramm negativ-activen Sauerstoffes (auf 99,6 Grm. Wassers 0,4 Grm. reinsten Kalipermanganates) enthielt, also ein Grm. dieser Lösung auch ein

---

[1]) Ich wählte SO_3-haltiges Wasser in der Absicht, durch die Anwesenheit einer kräftigen Säure das unter diesen Umständen sich bildende Wasserstoffsuperoxid möglichst vor Zersetzung zu schützen.

Milligrm. positiv-activen Sauerstoffes zur vollständigen Entfärbung erforderte. Ich fand nun, dass ein Grm. der titrirten Kalipermanganatlösung durch das mit 5 Grm. Flussspathes erhaltene Wasserstoffsuperoxid entfärbt wurde, was also auf ein Milligrm Antozongehaltes des von mir untersuchten Minerales schliessen liess, unter der Voraussetzung nämlich, dass alles im Spathe vorhandene ⊕ zur Bildung von Wasserstoffsuperoxid verwendet und auch kein HO_2 während der Behandlung des Minerales mit Wasser zersetzt worden sei. Während dieser Operation aber, namentlich im Anfange derselben, wird ein ziemlich starker Geruch wahrgenommen, was zeigt, dass einiges Antozon selbst durch das Wasser in die Luft tritt und daher für die Bildung von HO_2 verloren geht; es dürfte jedoch dieser Verlust nur ein kleiner und ein noch unbedeutenderer derjenige sein, welcher zersetztem HO_2 beizumessen ist.

Von diesem gedoppelten Verlust abgesehen, würde also dem vorläufigen Versuche zufolge der von mir untersuchte Wölsendorfer Flussspath $^1/_{5000}$ seines Gewichtes freies Antozon eingeschlossen halten oder wären fünf Grm. desselben im Stande, mit Wasser 2,125 Milligr. Wasserstoffsuperoxides zu erzeugen. Man siehet jedoch leicht ein, dass grössere Mengen unseres Spathes in Untersuchung genommen werden müssen, damit eine möglichst genaue Bestimmung seines ⊕-gehaltes möglich sei, und da mir gegenwärtig nur noch eine kleine Menge dieses Minerales zu Gebot steht und ich noch eine Reihe anderartiger Versuche damit anzustellen gedenke, so muss ich weitere analytische Versuche noch auf so lange verschieben, bis ich günstiger beumständet bin. So viel geht aber jetzt schon aus dem erhaltenen Ergebniss hervor, dass die Mengen des in dem Minerale enthaltenen ⊕ keinesweges verschwindend kleine sind.

Auf die Frage, wie das Antozon in den Wölsendorfer

Flussspath gekommen, weiss ich dermalen noch keine Antwort zu geben und ich fürchte, es dürfte eine solche noch lange auf sich warten lassen; jeden Falles beweist aber die Anwesenheit desselben in dem Mineral, dass dieses seit seinem jetzigen Bestande keiner höhern Temperatur ausgesetzt sein konnte. Ob ⊕ schon bei der ursprünglichen Bildung des Spathes vorhanden gewesen oder ob es erst später in denselben gekommen sei, und ob das blaue Pigment des Materiales in irgend einer Beziehung zu seinem ⊕-gehalt stehe, auf diese Fragen weiss ich ebenfalls Nichts zu erwidern.

Zur Lösung dieser Räthsel scheint mir vor Allem nothwendig zu sein, dass die Flussspäthe aller Fundorte und namentlich die tiefgebläueten einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen werden, um sich zu vergewissern, ob das Wölsendorfer Mineral durch seinen ⊕-Gehalt einzig dastehe, oder ob es auch noch ähnliche Späthe anderwärts gebe, was ich nicht für unwahrscheinlich halten möchte. [1])

Da im Interesse der Wissenschaft zu wünschen ist, dass eine derartige Untersuchung der verschiedenen Flussspäthe von den Mineralogen möglichst bald unternommen werde, so will ich denselben einige einfache Mittel angeben, welche es ihnen möglich machen, in wenigen Minuten zu entscheiden, ob ein Flussspath ⊕-haltig sei oder nicht. Zu diesem Behufe reibe man einige Gramme des zu prüfenden Minerales mit etwa 10 Grammen Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, filtrire die Flüssigkeit vom Spathe ab, theile dieselbe in zwei Hälften, füge zu der Einen mehrere Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters

---

[1]) Wie mir scheint, dürfte es passend sein, den ⊕-haltigen von dem gewöhnlichen Flussspathe durch einen eigenen Namen zu unterscheiden, was füglich durch das Wort „Antozonit“ geschehen könnte.

und dann einen oder zwei Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

Bläut sich dieses Gemisch sofort, so lässt sich schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die ⊕-haltigkeit des Minerales schliessen. Versetzt man die andere Hälfte der Flüssigkeit mit einer kleinen Menge des bräunlichen, aus verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung bestehenden Gemisches und tritt bald eine Bläuung dieses Gemenges ein, so ist nicht im geringsten daran zu zweifeln, dass der untersuchte Spath ⊕-haltig sei. Auf diese Weise lassen sich noch ausnehmend kleine Mengen Antozones nachweisen.

Bei Späthen, welche durch ⊕-Reichthum demjenigen von Wölsendorf gleichen sollten, lässt sich der ⊕-Gehalt noch rascher ermitteln. Man lege in ein Agatschälchen ein erbsengrosses Stückchen solchen Spathes, darauf ein Blättchen Filtrirpapieres, auf dieses einen Streifen trockenen Ozonpapieres und zerdrücke rasch mit einem Pistille das Mineral. Sind darin nur einigermaassen merkliche Mengen von ⊕ enthalten, so wird der Theil des Reagenspapieres, welcher dem zerdrückten Spath am nächsten gelegen, deutlich gebräunt und beim Befeuchten mit Wasser stark gebläut.

Diese Reaction beruht auf einer oxidirenden Wirkung des Minerales; nun vermag aber auch der positiv-active Sauerstoff reducirende Wirkungen hervorzubringen, wie diess bereits in dem voranstehenden Aufsatze bemerkt worden ist. Um in einfachster Weise auch durch eine solche Reaction sich von der Anwesenheit des Antozones im Mineral zu überzeugen, wende man anstatt des Jodkaliumstärkepapieres einen mit verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres an und verfahre im Uebrigen, wie vorhin angegeben. Im Falle der Spath eine merkliche Menge Antozones enthält,

wird das besagte Reagenspapier rasch gebläut, in Folge der Bildung von Berlinerblau, und ich brauche kaum zu sagen, dass der Wölsendorfer Flussspath diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorzubringen vermag.

Dass das Vorkommen freien Antozones im Wölsendorfer Flussspath ungleich interessanter sei als dasjenige eines Hypochlorites diess wäre, springt in die Augen, und Herr Schafhäutl hat jedenfalls wesentlich zur Entdeckung dieser ausserordentlichen Thatsache dadurch beigetragen, dass er früh schon und wiederholt auf das so ungewöhnliche Mineral die wissenschaftliche Welt aufmerksam machte und das geeignete Material zur genauen Untersuchung mir in die Hände gab. Aber auch der Schrötter'schen Arbeit, obwohl sie nicht ganz das Richtige getroffen, kommt das Verdienst zu nachgewiesen zu haben, dass der Geruch und die oxidirenden Wirkungen des Wölsendorfer Flussspathes nicht von Kalkhypochlorit, sondern von activem Sauerstoffe herrühren, der nun freilich nicht als das eigentliche Ozon, sondern als dessen Gegenfüssler sich herausgestellt hat.

Ueber die Nitrification.

Es wird wohl kein Chemiker in Abrede stellen, dass die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu den wichtigsten Verbindungen der Chemie gehören und desshalb eine genaue Kenntniss ihrer Bildungsweisen höchst erwünscht sei. Der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von der Salpetersäure und einigen ihrer Salze macht, bietet namentlich die Nitrification noch ein hohes praktisches Interesse dar, weshalb dieselbe auch schon seit lange Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Und man darf wohl

sagen, dass eine nicht kleine Zahl wichtiger hierauf sich beziehender Thatsachen ermittelt worden ist, von Priestley's und Cavendish's Zeiten an bis auf unsere Tage herab. Aber immer noch, denke ich, haben wir den merkwürdigen Vorgang der Salpeterbildung nicht vollständig erkannt und lassen daher unsere Erklärungen darüber auch noch Vieles zu wünschen übrig.

Diese Lückenhaftigkeit hat mich veranlasst, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen über die Nitrification anzustellen, und da ich glaube, dass die dabei gewonnenen Ergebnisse zur genauern Kenntniss dieses chemischen Vorganges Einiges beitragen dürften, so erlaube ich mir, dieselben der Gesellschaft vorzulegen, um so eher, als sie sich, zum Theile wenigstens, an meine bisherigen Arbeiten über den Sauerstoff eng anschliessen. Zum bessern Verständniss der von mir ermittelten neuen Thatsachen wird es zweckdienlich sein, zuerst die Mittel anzugeben, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bedient habe und welche es möglich gemacht, einige wichtige mit der Nitrification zusammenhängende Vorgänge kennen zu lernen.

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrichte Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate.

Die salpetrichte Säure, oder was man sonst so nennt, wie auch die Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit, welche meinen Versuchen gemäss ein oxidirendes Vermögen besitzt, viel grösser, als dasjenige, das einem gleich wasserreichen Salpetersäuregemisch zukommt, so dass das letztere auf manche oxidirbaren Sub-

stanzen gar nicht mehr einwirkt, welche von Ersterem noch auf das Lebhafteste oxidirt werden. Eine Materie dieser Art ist das Jodkalium, wesshalb dasselbe auch in Verbindung mit Stärkekleister als höchst empfindliches Reagens auf NO_3 und NO_4 dienen kann.

Wasser mit einem Zehntausendstel NO_3 oder NO_4 vermischt, färbt für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich blauschwarz; Wasser mit einem Hunderttausendstel Säure ebenso, bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure; ja SO_3-haltiges Wasser, dem nur ein Milliontel einer jener Säuren zugefügt worden, vermag den besagten Kleister, wenn auch nicht mehr augenblicklich, doch bald noch deutlich zu bläuen. Die grössere Empfindlichkeit, welche der Jodkaliumkleister bei Anwesenheit von SO_3 gegen die stark verdünnten Säuregemische zeigt, rührt ohne Zweifel davon her, dass die Schwefelsäure die Bildung von Kalinitrit verhindert und desshalb das in ihnen enthaltene oxidirende Agens gänzlich zur Zersetzung des im Kleister vorhandenen Jodkaliums dienen kann.

Salpetersäure von 1,35 und völlig frei von NO_4, auch nur mit wenigen Raumtheilen Wassers vermischt, vermag für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) das Jodkalium schon nicht mehr sofort zu zersetzen und daher auch den mit diesem Salze versetzten Kleister nicht mehr zu bläuen. Die gleiche Säure, mit dem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt, welche also für sich allein den Jodkaliumkleister noch weniger bläut, thut diess jedoch augenblicklich, wenn in das Gemisch ein Zinkstäbchen eingeführt wird. Tausendfach verdünnte SO_3-haltige Säure bläut unter den gleichen Umständen den Kleister noch sehr rasch und selbst Wasser, das nur ein Zehntausendstel unserer Säure enthält und mit einiger Schwefelsäure versetzt ist, färbt unter Beihülfe des Zinkes den Kleister ziemlich bald violett und in $1\frac{1}{2}$ Stunden tiefblau, während der gleiche Kleister

blos mit SO_3-haltigem Wasser vermischt, im Laufe dieser Zeit nur schwach violett gefärbt erscheint. Der Einfluss der Schwefelsäure beruhet auch in dem vorliegenden Falle wohl darauf, dass sie die Bildung eines Nitrites und Nitrates verhindert und somit nach und nach alle vorhandene Salpetersäure durch das Zink auf diejenige Oxidationsstufe des Stickstoffes zurückgeführt wird, welche aus dem Jodkalium selbst bei Anwesenheit von viel Wasser Jod abzuscheiden vermag.

Da die obigen Angaben auf eine Säure von 1,35 sich beziehen und eine solche nur etwa 44 % NO_5 enthält, so ersieht man hieraus, dass mit Hülfe unseres Reagens wenigstens noch ein Zwanzigtausendstel Salpetersäure im Wasser sich erkennen lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der bei solchen Versuchen anzuwendende Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden darf.

Nitrite. Wasser, das nur ein Zehntausendstel Kalinitrites enthält und mit SO_3 schwach angesäuert ist, färbt den Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit blau; gleich gesäuertes Wasser mit einem Hunderttausendstel Nitrites thut diess in wenigen Sekunden und selbst Wasser, welches neben SO_3 nur ein Milliontel Nitrites enthält, vermag den besagten Kleister im Laufe weniger Minuten noch augenfälligst zu bläuen, aus welchen Angaben hervorgeht, dass es wohl kein anderes Reagens auf die Nitrite geben dürfte, das an Empfindlichkeit dem durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister gleich käme.

Nitrate. Das mit chemisch reinem Kalisalpeter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte und durch verdünnte SO_3 angesäuerte Wasser bläut den Jodkaliumkleister nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich und bis zur Undurchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem Zinkstäbchen. SO_3-haltiges Wasser mit einem Hun-

dertstel Salpetergehaltes thut diess in wenigen Sekunden, Wasser von einem Fünfhundertstel in einer halben Minute, Wasser von einem Tausendstel in einer Minute, und Wasser von einem Fünftausendstel Salpetergehaltes in fünf bis sechs Minuten, natürlich immer unter Beihülfe eines Zinkstäbchens. Selbst ein Zehntausendstel Kalisalpeters lässt sich auf diese Weise im Wasser noch deutlich erkennen, und kaum ist nöthig beizufügen, dass wie dieses Salz, so auch die übrigen Nitrate sich verhalten. Selbstverständlich beruht die Wirksamkeit des Zinkes auf der durch dieses Metall bewerkstelligten theilweisen Desoxidation der Salpetersäure, welche mittelst SO_3 aus den Nitraten in Freiheit gesetzt wird. In einem folgenden Abschnitte wird gezeigt werden, dass sich noch viel kleinere Mengen eines Nitrates im Wasser sicher nachweisen lassen.

II.

Ueber das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffes zu den Nitriten.

Ozonisirter Sauerstoff ($\ominus$). Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Kalinitrites mit ozonisirtem Sauerstoff in Berührung gesetzt, so verschwindet Letzterer ziemlich rasch und verwandelt sich das salpetrichtsaure Salz in Nitrat, was daran leicht erkannt wird, dass die besagte Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag. Die gleiche Lösung durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen gebracht, färbt den angesäuerten Kleister tiefblau, falls man dieses Gemeng mit einem Zinkstäbchen umrührt, welche Reaction obigen Angaben gemäss die Anwesenheit eines Nitrates anzeigt.

Um von dieser oxidirenden Wirkung des ozonisirten

Sauerstoffes sich möglichst rasch und bequem zu überzeugen, hänge man einen Streifen Filtrirpapieres, getränkt mit einer Nitritlösung, die nur ein Hundertstel Salzes enthält, in ozonisirter Luft auf. Ist diese so stark mit Ozon beladen, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich sich schwarzblau färbt, so wird das nitrithaltige Papier, nachdem es nur 10—15 Minuten in der Ozonatmosphäre verweilt hat, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen, was zur Genüge beweist, dass in dem Papier auch keine Spur Nitrites mehr enthalten, d. h. dieses Salz vollkommen in Nitrat verwandelt worden ist.

Positiv-activer Sauerstoff (⊕). Meinen neuesten Versuchen gemäss ist eine merkliche Menge freien positiv-activen Sauerstoffes im Wölsendorfer Flussspath enthalten, und ich habe mich desshalb dieses merkwürdigen Minerales zunächst bedient, um das Verhalten des Antozones gegen die Nitrite kennen zu lernen.

Wird eine verhältnissmässig sehr kleine Menge einer stark verdünnten Kalinitritlösung, die aber den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag, mit dem genannten Flussspathe ziemlich lange zusammen gerieben, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Nitrit, wie man sich hievon mittelst des angesäuerten Kleisters leicht überzeugen kann, und diess ist selbst dann noch der Fall, wenn die gleiche Nitritlösung wiederholt mit neuen Portionen des Minerales in der besagten Weise behandelt wird. Diese Lösung enthält nun aber nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides, d. h. verhält sich wie reines mit dem Spathe zusammen geriebenes Wasser, welche Thatsache beweist, dass das ⊕ des Minerales, trotz der Anwesenheit des Nitrites, auf das vorhandene Wasser sich wirft und jenes Salz unoxidirt lässt. Eben so wenig wird das gelöste salpetrichtsaure Kali durch den mittelst conzentrirter Schwe-

felsäure aus dem Bariumsuperoxid entbundenen Sauerstoff in Nitrat verwandelt, unter welchen Umständen ebenfalls Wasserstoffsuperoxid entsteht. Ich glaube daher aus diesen Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der freie positiv-active Sauerstoff als solcher gegen die Nitrite gleichgültig sich verhalte.

Gewöhnlicher Sauerstoff (O). So weit meine Versuche bis jetzt gehen, berechtigen sie zu der Annahme, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Nitrite nicht in Nitrate überzuführen vermöge. In einer geräumigen O-haltigen Flasche befinden sich schon seit einigen Monaten 50 Gramme einer wässrigen Kalinitritlösung, die nur ein Tausendstel Salzes enthält, und obwohl dieselbe täglich zu wiederholten Malen mit dem überstehenden O lebhaft zusammen geschüttelt wird, so besitzt sie doch immer noch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen.

Streifen ungeleimten Papieres mit der gleichen Nitritlösung getränkt und getrocknet, hängen ebenfalls schon Monate lang in gewöhnlichem Sauerstoff, enthalten aber immer noch Nitrit. Wenn nun diese so kleine Menge Nitrites in Monaten nicht in Nitrat übergeführt wurde, so ist wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass diess in den nächsten Monaten geschehen, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff überhaupt sowohl auf gelöste als feste Nitrite eine oxidirende Wirkung hervorbringen werde.

Wird dagegen ein solches Papier der Einwirkung der frei strömenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt sich allerdings das im Streifen enthaltene Nitrit in Nitrat, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe, während diese Umwandlung in eingeschlossener Luft durchaus nicht stattfindet.

Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Ueberführung eines Nitrites in Nitrat schreibe ich ohne Bedenken

dem atmosphärischen Ozon zu, welches selbstverständlich auf das Nitritsalz wie der künstlich ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Ist auch die absolute Menge des jeweilen in der Atmosphäre vorhandenen Ozones nur eine äusserst kleine, selbst wenn sie hievon das Maximum enthält, so muss doch bei dem fortwährend um das nitrithaltige Papier stattfindenden Wechsel einer solchen Luft deren oxidirender Einfluss auf das salpetrichtsaure Salz mit der Zeit sich bemerklich machen, wie wir diess auch an dem Jodkaliumstärkepapier sehen, welches in eingeschlossener Luft niemalen, wohl aber in reiner und frei strömender sich bläut. In kalten Wintertagen ist bekanntlich die Luft nicht selten so ozonreich, dass das ihr ausgesetzte Jodkaliumstärkepapier (bei einiger Luftbewegung) schon im Laufe weniger Stunden tief gebläut wird. In solcher Luft habe ich verflossenen Winter zahlreiche vergleichende Versuche mit kalinitrit- und jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifen angestellt und immer gefunden, dass die Schnelligkeit der Bläuung der letztern gleichen Schritt halte mit der Raschheit der Umwandlung des am Papiere haftenden Nitrites in Nitrat, welches Zusammengehen beider Wirkungen für mich keinen Zweifel darüber übrig lässt, dass sie eine gemeinschaftliche Ursache haben, d. h. die eine und andere Wirkung durch das atmosphärische Ozon hervorgebracht werde.

Besagte Versuche wurden so angestellt, dass ich in eine geräumige lufthaltige Flasche die eine Hälfte eines jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifens steckte, die andere Hälfte in die freie Luft ragen liess und das Gefäss dicht verschlossen hielt. In einer andern gleich beschaffenen Flasche wurde ein nitrithaltiger Papierstreifen aufgehangen und dessen freie Hälfte der gleichen Luft ausgesetzt, welche das Jodkaliumstärkepapier umströmte. Natürlich blieben die eingeschlossenen Hälften völlig unverändert, während die freien Enden die vorhin erwähnten Veränderungen er-

litten, rascher oder langsamer, je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre. Bläuete sich das Jodkaliumstärkepapier verhältnissmässig rasch, so dass dasselbe schon nach wenigen Stunden ziemlich tief gefärbt erschien, so war das Nitrit nach vierundzwanzigstündiger Aussetzung völlig verschwunden, falls der Papierstreifen mit einer Lösung getränkt worden, die nur ein Tausendstel Nitrites enthielt. Bei langsamerer Bläuung des Ozonpapieres bedurfte auch das andere Papier einer längern Einwirkung der freien Luft, damit das darin enthaltene Nitritsalz völlig in Nitrat verwandelt wurde.

Dass dem atmosphärischen Ozon auch noch anderweitige Oxidationswirkungen zuzuschreiben seien, ist kaum zu bezweifeln, für gewiss darf aber angenommen werden, dass Nitrite, mögen sie künstlich oder anderartig gebildet worden sein, in der freien Luft nicht bestehen können, ohne allmählig in Nitrate verwandelt zu werden, eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification nicht ohne Bedeutung ist und desshalb die Beachtung der Chemiker verdient.

Gebundener ozonisirter Sauerstoff. Dass unter geeigneten Umständen gleich dem freien auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff NO_3 in NO_5 überzuführen vermag, werden die nachstehenden Angaben zeigen. Die Superoxide des Mangans und des Bleies (für mich MnO + ⊖ und PbO + ⊖) lassen zwar selbst in der Siedhitze das gelöste Kalinitrit unverändert, säuert man aber die Salzlösung mit verdünnter NO_5 u. s. w. an, so wird die Säure des Nitrites zu NO_5 oxidirt unter Bildung von Manganoxidul- oder Bleioxidnitrat. Das Silbersuperoxid wird bekanntlich von der kalten Salpetersäure anfänglich als solches aufgenommen, indem sie sich tiefbraun färbt; tröpfelt man zu einer solchen Lösung gelöstes Kalinitrit, so entfärbt sie sich rasch unter Bildung von Silberoxid- und Kalinitrat, wobei das NO_3 des Nitrites zu NO_5 oxidirt wird. Gelöste

Uebermangansäure ($Mn_2O_2 + 5\ominus$) oder die Lösung ihres Kalisalzes verhält sich gegen eine Nitritlösung ebenfalls gleichgültig, wird aber das Gemisch mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung der Uebermangansäure oder des Permanganates ein unter Bildung von Manganoxidul- und Kalinitrat. Wie man sieht, gehören alle die genannten Superoxide u. s. w. zu der Gruppe der Sauerstoffverbindungen, welche durch das Wasserstoffsuperoxid desoxidirt werden oder zu den Ozoniden zu zählen sind.

Gebundener positiv-activer Sauerstoff. Wenn obigen Angaben gemäss selbst das freie $\oplus$ es nicht vermag, als solches die Nitrite zu Nitraten zu oxidiren, so ist es wenig wahrscheinlich, dass das gebundene $\oplus$ eine solche Wirkung hervor bringe.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxid $HO + \oplus$, und meine frühern Versuche schon haben gezeigt, dass diese Sauerstoffverbindung trotz ihres Rufes, ein eminent oxidirendes Agens zu sein, dennoch mit manchen höchst oxidirbaren Materien, z. B. mit Aether, Pyrogallussäure u. s. w. in Berührung stehen kann, ohne auf dieselben merklich oxidirend einzuwirken. Ich finde nun, dass HO_2 auch gegen die alkalischen Nitrite chemisch gleichgültig sich verhält, wie daraus hervorgeht, dass in einem Gemisch von HO_2 und einer verdünnten Nitritlösung selbst nach wochenlangem Zusammenstehen doch immer noch die beiden Verbindungen sich nachweisen lassen. Besagtes Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt den damit geschüttelten Aether lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit von HO_2 darthut, wie das gleiche Gemisch auch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, welche Wirkung das Vorhandensein eines Nitrites beurkundet. Anders verhält sich HO_2 unter Mitwirkung des Platinmohres. Ist eine hin-

reichende Menge Wasserstoffsuperoxides zur Nitritlösung gefügt worden und wird ein solches Gemisch mit dem besagten Metallpulver geschüttelt, so entwickelt sich hierbei allerdings eine merkliche Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases, es wird aber auch gleichzeitig das vorhandene salpetrichtsaure Salz in Nitrat verwandelt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Flüssigkeit den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nun nicht mehr zu bläuen vermag.

Die unter diesen Umständen bewerkstelligte Umwandlung eines Nitrites in Nitrat zeigt, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der positiv-active Sauerstoff gegen gelöste Nitrite gerade so wie der negativ-active Sauerstoff sich verhält, wesshalb ich auch diese Thatsache als einen weitern Beweis für die Richtigkeit meiner alten Annahme betrachte, gemäss welcher dem Platin das merkwürdige Vermögen zukommt, das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides in ⊖ umzukehren. Nach meiner Annahme befindet sich das zweite Sauerstoffäquivalent des Bariumsuperoxides im positiv-activen Zustand, und wenn nun ⊕ als solches NO_2 nicht zu Salpetersäure zu oxidiren vermag, so sollte sich auch $BaO + ⊕$, mit einer Nitritlösung und verdünnter Salpetersäure u. s. w. zusammen gebracht, anders sich verhalten, als diess $MnO + ⊖$, $PbO + ⊖$ u. s. w. unter den gleichen Umständen thun. Die Erfahrung lehrt nun, dass dem auch so ist. Trägt man in ein Gemisch verdünnter Salpetersäure und Nitritlösung Bariumsuperoxid ein, so bildet sich Wasserstoffsuperoxid und bleibt das vorhandene salpetrichtsaure Salz unverändert, wie aus folgenden Thatsachen erhellt. Aether, mit diesem Gemische geschüttelt, wird durch Chromsäurelösung lasurblau gefärbt, was beweist, dass er HO_2 enthält und es vermag die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister noch auf das Tiefste zu bläuen, woraus die Anwesenheit eines Nitrites hervorgeht. Wie sich BaO_2 verhält, so auch

die Superoxide des Kaliums und Natriums, d. h. diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne. Es wird wohl kaum nöthig sein, hier ausdrücklich zu bemerken, dass ich das erwähnte so ungleiche Verhalten verschiedener Superoxide gegen NO_3 als einen weitern Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, gemäss welcher der in ihnen enthaltene Sauerstoff in verschiedenen Zuständen sich befindet.

III.

Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite.

Schon längst weiss man, dass die alkalischen Nitrate bei höherer Temperatur unter Sauerstoffverlust in Nitrite übergeführt werden; unbekannt ist aber meines Wissens bis jetzt die Thatsache gewesen, dass die gleichen salpetersauren Salze auch auf nassem Wege und selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrite umgewandelt werden können, unter welchen das Ammoniaknitrat sich ganz besonders auszeichnet.

Rührt man die kalte Lösung dieses Salzes nur wenige Augenblicke mit einem Kadmiumstäbchen um, so hat sie bereits das Vermögen erlangt, SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, und setzt man das Umrühren einige Minuten lang fort, so fällt HS aus der Flüssigkeit schon merkliche Mengen Schwefelkadmiums und Kali- oder Natronlösung Kadmiumoxidhydrat, wie dieselbe auch den widrigen Geschmack der Kadmiumsalze zeigt und das Curcumapapier bräunt. Hat man zertheiltes Kadmium einige Tage lang auf die Nitratlösung einwirken lassen, und wird Letztere nun bei mässiger Temperatur zur Trockniss abgedampft, so entbindet sich während dieses Vorganges Am-

moniak unter reichlicher Ausscheidung von Kadmiumoxidhydrat, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Wasser aus, so wird eine Lösung erhalten, die von dem genannten Oxid abfiltrirt und langsam eingedampft ein farbeloses Salz zurück lässt, welches höchst widrig schmeckt, in Wasser sich löst, mit HS Schwefelkadmium erzeugt, beim Zufügen von Kalilösung einen Niederschlag von Kadmiumoxidhydrat gibt und dessen verdünnteste Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Beim Uebergiessen des Salzes mit conzentrirter Schwefelsäure findet ein heftiges Aufbrausen statt und entwickeln sich dicke Dämpfe von Untersalpetersäure. Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass dieses Salz salpetrichtsaures Kadmiumoxid sei, und zeigen somit, dass das Kadmium dem Ammoniaknitrate Sauerstoff entzieht und ein Theil des hierdurch gebildeten Metalloxides mit NO_3, ein anderer Theil mit Ammoniak zu löslichen Verbindungen zusammentritt.

Aehnlich dem Kadmium, nur etwas langsamer, wirkt das Zink auf gelöstes salpetersaures Ammoniumoxid ein, wie schon daraus erhellt, dass die mit einem reinen Zinkstäbchen einige Minuten lang umgerührte Salzlösung den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Um diese reducirende Wirkung des Metalles in augenfälligster Weise hervorzubringen, übergiesse man amalgamirte Zinkspähne mit einer etwas concentrirten Lösung unseres Nitrates und lasse bei gewöhnlicher Temperatur das Ganze einige Tage lang unter jeweiligem Schütteln zusammen stehen. Während dieser Zeit bildet sich eine reichliche Menge Zinkoxides und zeigt sich im verschlossenen Gefäss ein deutlicher Ammoniakgeruch, wie auch die vom Amalgam abgegossene Flüssigkeit das Curcumapapier stark bräunt. Kaum brauche ich zu sagen, dass dieselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Stärkste bläut, welche Reac-

tion die Anwesenheit eines Nitrites sicher genug anzeigt. Die vom Amalgam abfiltrirte Flüssigkeit entbindet beim Abdampfen fortwährend Ammoniak, unter Ausscheidung von Zinkoxid.

Bei der sonstigen zwischen Zink und Kadmium bestehenden Aehnlichkeit sollte man vermuthen, dass auch bei der Einwirkung des erstern Metalles auf das gelöste Nitrat Zinknitrit entstehen würde, was aber nicht der Fall ist; ich wenigstens habe bis jetzt dieses Salz noch nicht auffinden können und es rühren die Nitritreactionen der mit dem Zinkamalgam behandelten Nitratlösung von salpetrichtsaurem Ammoniak her.

Auch die übrigen in Wasser gelösten alkalischen Nitrate werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Kadmium und Zink unter Bildung der Oxide dieser Metalle zu Nitriten reducirt. Lässt man die Lösungen salpetersauren Kali's, Natron's, Lithon's, Barytes, Strantian's, Kalkes und der Bittererde in Probegläschen mit Kadmium- oder Zinkstäbchen einige Zeit zusammen stehen, so werden sie alle den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen, wie überhaupt alle Nitritreactionen hervorbringen.

Selbstverständlich erfolgt diese Reduction der Nitrate zu Nitriten bei erhöheter Temperatur rascher als bei gewöhnlicher. Lässt man gelösten Kalisalpeter mit amalgamirten Zinkspähnen unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers einige Stunden zusammen sieden, so wird derselbe zum grössten Theile in Nitrit verwandelt sein, wie daraus erhellt, dass er mit Silberlösung einen reichlichen Niederschlag salpetersauren Silberoxides liefert.

Was die reducirende Wirksamkeit der übrigen Metalle betrifft, so habe ich bis jetzt nur das Blei, Kalium und Natrium näher darauf geprüft und gefunden, dass auch sie die Nitrate in Nitrite überzuführen vermögen. Lässt man ein Bleistäbchen mit gelöstem Ammoniaknitrat einige Zeit

in Berührung stehen, so zeigt die Flüssigkeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, und wirft man auf eine Salpeterlösung Stückchen von Kalium oder Natrium, so wird während der Oxidation dieser Metalle ebenfalls Nitrit gebildet. Am Eisen, Zinn und Aluminium habe ich keine solche reducirende Wirksamkeit wahrnehmen können.

Dass auch die gelösten Nitrate noch anderer als der alkalischen Oxide, z. B. diejenigen des Zinkes und Kadmiums, durch diese Metalle in Nitrite verwandelt werden, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung, und eben so wenig die Thatsache, dass diese Reductionen, alles Uebrige sonst gleich, noch rascher als diejenige der alkalischen Nitrate erfolgen. Die Lösung des salpetersauren Zinkes z. B. braucht nur einige Sekunden mit einem Stäbchen dieses Metalles umgerührt zu werden, um schon die Nitritreaction in augenfälligster Weise hervorzubringen, und wie man leicht einsieht, ist eine Folge hievon, dass bei der Einwirkung des Zinkes oder Kadmiums auf die Salpetersäure neben den Nitraten immer auch noch Nitrite entstehen, falls nämlich die Metalle bei dieser Reaction im Ueberschuss vorhanden sind.

Bei dieser Gelegenheit darf ich nicht unerwähnt lassen, dass mit Hülfe des Zinkes oder Kadmiums die kleinsten Mengen eines Nitrates in Wasser nachgewiesen werden können, dadurch nämlich, dass ein solches Salz mittelst der genannten Metalle zu Nitrit reducirt wird. Enthält ein Wasser auch nur ein Tausendstel Procent oder noch weniger irgend eines Nitrates und schüttelt man ein solches Wasser einige Minuten lang mit einer gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne zusammen, so wird dasselbe den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen. Aufkochen des Wassers mit dem Amalgam führt noch rascher zum Ziel.

Das Wasser meines Laboratoriums wird aus den eine halbe Stunde von der Stadt entfernten Bergen hergeleitet, enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der aus Kalkgebirgen entspringenden Quellen und hat bis jetzt für nitratfrei gegolten. Schüttle ich nun eine verhältnissmässig kleine Menge desselben nur fünf Minuten lang mit Zinkamalgam zusammen, so wird es schon den angesäuerten Jodkaliumkleister merklich stark bläuen, welche Reaction selbstverständlich von dem Nitrit herrührt, welches durch die reducirende Wirkung des Zinkes aus dem im Wasser enthaltenen Nitrat entsteht. Ich zweifle keinen Augenblick, dass bei Anwendung des erwähnten Verfahrens in einer grossen Anzahl von Quellen, wo nicht in allen, Nitrate sich werden auffinden lassen, in welchen bis jetzt keine solche vermuthet worden sind, wesshalb dasselbe die Beachtung der analytischen Chemiker wohl verdienen dürfte. Mir wenigstens ist kein anderes Mittel bekannt, durch welches so kleine Mengen eines Nitrates mit gleicher Leichtigkeit sich entdecken lassen.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt worden, dass beim Schütteln des Zinkamalgames u. s. w. mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff neben Zinkoxid auch Wasserstoffsuperoxid gebildet werde. Ich finde nun, dass die Anwesenheit eines Nitrates im Wasser die Bildung von HO_2 nicht verhindert und somit gleichzeitig und neben einander Oxidations- und Reductionsvorgänge stattfinden. Wasser wird zu Wasserstoffsuperoxid oxidirt und Nitrat zu Nitrit reducirt, wie schon daraus erhellt, dass das mit gewöhnlichem Sauerstoff und Zinkamalgam nur kurze Zeit zusammen geschüttelte nitrathaltige Wasser den reinen Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aufs Tiefste bläut, und dasselbe Wasser mit dem besagten Kleister vermischt, unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure die gleiche Reaction hervorbringt. Dass Wasserstoffsuper-

oxid neben Nitrit sich bildet, kann nicht mehr auffallend erscheinen, nachdem ich weiter oben der Thatsache erwähnt habe, dass HO_2 gegen die gelösten Nitrite chemisch gleichgültig sich verhalte.

Aber nicht nur metallische Substanzen vermögen die gelösten Nitrate in Nitrite zu verwandeln, es kann diese Reduction auch durch nichtmetallische Materien bewerkstelliget werden und namentlich durch den Wasserstoff im nascirenden Zustande. Um hievon in einfachster Weise sich zu überzeugen, stelle man eine mit Kalisalpeterlösung gefüllte und unten mit Blase verschlossene Röhre in ein Becherglas, das SO_3-haltiges Wasser oder ebenfalls gelösten Salpeter enthält, und führe in die Röhre die negative — in das äussere Gefäss die positive Electrode einer Säule ein. Ist der Strom derselben auch nur kurze Zeit durch diese Flüssigkeiten gegangen, so besitzt die mit der negativen Electrode in Berührung gestandene Nitratlösung die Fähigkeit, den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, woraus erhellt, dass der electrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff das Kalinitrat mit Leichtigkeit zu Nitrit reducirt. Selbstverständlich verhalten sich die übrigen Nitrate in gleicher Weise und bemerken will ich noch, dass selbst der luftförmige Wasserstoff, obwohl ungleich langsamer, diese Reduction zu bewerkstelligen vermag, wie daraus abzunehmen, dass Salpeterlösung, längere Zeit mit dem erwähnten Gas in Berührung gestanden, den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister merklich stark bläut, was bekanntlich die reine Nitratlösung nicht thut.

Mir vorbehaltend, später mit grösserer Einlässlichkeit auf den Gegenstand zurück zu kommen, will ich hier nur vorläufig bemerken, dass eine nicht kleine Zahl organischer Substanzen die gelösten alkalischen Nitrate zu Nitriten reduciren und in diesem Falle sämmtliche pflanzlichen und thierischen Albuminate, Leim und die meisten Kohlenhydrate

sind, unter welchen namentlich die Stärke, der Milch- und Stärkezucker sich auszeichnen, während der Rohrzucker so gut als unthätig sich verhält. Um sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, braucht man nur die genannten Substanzen mit gelöstem Kalisalpeter zusammen zu bringen und das Gemeng bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen und man wird finden, dass nach Tagen oder Wochen eine so beumständete Nitratlösung den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut und die anderweitigen Nitritreactionen hervorbringt. Am besten eignen sich zu diesen Versuchen der Leim und die Stärke.

Mit dieser reducirenden Wirksamkeit der Stärke hängt eine von mir häufig beobachtete und für mich lange unerklärbar gebliebene Erscheinung zusammen. Verdünnter jodkaliumhaltiger Kleister mit vollkommen reinem Wasser dargestellt, wird durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden, wie alt er auch sein mag. Bediene ich mich aber zur Bereitung dieses Reagens meines Brunnenwassers, so bläut sich ein solcher Kleister oft schon nach einem Tage, manchmal erst später, bei seiner Vermischung mit verdünnter Salpetersäure. So lange ich nicht wusste, dass besagtes Brunnenwasser kleine Mengen eines Nitrates enthalte und die Stärke allmählig reducirend auf dieses Salz einwirke, war es unmöglich, von erwähnter Bläuung mir Rechenschaft zu geben. Da in vielen Fällen der Jodkaliumkleister ein so wichtiges Prüfungsmittel ist, so ergibt sich aus dem Gesagten, dass derselbe immer mit reinstem Wasser zu bereiten ist, wenn seine Reactionen nicht zu irrigen Schlüssen führen sollen.

Aus voranstehenden Angaben geht hervor, dass wie die alkalischen Nitrite leicht in Nitrate, ebenso diese Salze in Nitrite sich überführen lassen, die Einen dadurch, dass man ihnen verbindungsfähigen Sauerstoff zuführt, die Andern, dass man ihnen dieses Element wieder entzieht, was deut-

lich genug zeigt, dass zwei Sauerstoffäquivalente der alkalischen Nitrate in einem Zustande sich befinden, verschieden von demjenigen, in welchem der Rest des Sauerstoffgehaltes dieser Salze darin existirt.

IV.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxide des Kupfers und des Nickels.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur völlig gleichgültig gegen das Ammoniak, während unter den gleichen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxidirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen frühern Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohres auch der gewöhnliche Sauerstoff befähiget, die Elemente des Ammoniakes schon in der Kälte zu oxidiren und mit dessen Stickstoff salpetrichte Säure zu erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höhern Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxidation des Ammoniakes, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen (man sehe hierüber die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel I. Vol. pag. 482. 1857). Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxide des Kupfers wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxidul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxidul in kaustischem Ammoniak sich löse und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammen gebracht, sich rasch bläue, welche Farbenveränderung man natürlich der Oxidation des gelösten Oxidules zu Oxid zuschrieb und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxidammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass abgeschlossen von der Luft das reine Kupferoxid in kaustischem Ammoniak unlöslich sei, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxidammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Gibt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxidammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxidulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxidulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxidules in Oxid wird auch ein Theil des Ammoniakes zu Wasser und salpetrichter Säure oxidirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem gebildeten Kupferoxid zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung näheres angebe, bringe ich in Erinnerung, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrichtsauren Salze gibt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das

Tiefste gebläuet wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht auf einander ein, wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure, z. B. von SO_3, unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxidul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxidirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxidules mit 30 bis 40 Grammen kaustischen Ammoniakes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen auf einander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hilfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang auf einander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuete Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtiget ist, so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxid getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt:

1. Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt, verpufft er.
2. Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er rothbraune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.
3. Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, ent-

färbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganat-Lösung augenblicklich.

4. Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5. Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das Allertiefste.

6. Die gleiche Lösung vermischt mit einer Eisenoxidullösung färbt sich sofort tiefbraun.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten daran zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrichtsaures Salz enthalte, und beweisen somit auch, dass unter dem Einflusse des Kupferoxidules der neutrale Sauerstoff bestimmt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniakes zu Wasser und salpetrichter Säure zu oxidiren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf das in Ammoniak gelöste Kupferoxidul salpetrichtsaures Kupferoxidammoniak entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnten Umständen erfolgenden Nitritbildung auf folgende Weise überzeugen.

Man feuchte Kupferoxidul mit kaustischem Ammoniak auf einem Uhrschälchen an und bedecke letzteres mit einem andern gleichen Schälchen, dessen concave und nach unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt worden. Hat man das obere Schälchen auf dem untern nur 10—12 Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeuchteten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige darauf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters beim Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das Tiefste geblaut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches desshalb auch zu einem Collegienversuch benützt werden kann. Man benetze einige Gramme Kupferoxidules mit kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläschchen, hänge

darin einen mit Wasser befeuchteten Streifen Ozonpapieres auf und verschliesse das Gefäss. Unter diesen Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8 — 10 Minuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, dass er, in stark mit Wasser verdünnte SO_3 getaucht, sofort auf das Tiefste sich bläuet.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxidules mit starkem kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen Gefässe, so tritt bald eine schwache Erwärmung des Gemenges ein und kommen weissliche Nebel zum Vorschein, welche von verflüchtigtem Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_3 getränkter Streifen Ozonpapieres in einer solchen Flasche sofort sich bläuet.

Kupferoxid. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxid auf, wie lange auch beide Materien mit einander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxid und O längere Zeit, z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Menge Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxidul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmählige Bläuung des mit Kupferoxid und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniakes mit der Bildung eines Nitrites auf das Innigste zusammenhängt und beweisen somit,

dass auch das Kupferoxid diesen Sauerstoff zur Oxidation des Ammoniakes zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von Statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxidul bewerkstelliget wird.

Kohlensaures Kupferoxid. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3 übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläuet. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hievon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxid noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxidation des Ammoniakes anzuregen, und zwar in einem noch höhern Grade, als es dem freien Kupferoxide zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxides in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxid thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxid im flüssigen, das freie Oxid im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Aehnlich dem Kupfer, seinem Oxide u. s. w. vermag auch das Nickel den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxidation der Ammoniakbestandtheile zu bestimmen und dadurch die Bildung eines Nitrites zu veranlassen; es wirkt jedoch das Metall weniger kräftig als das Kupfer u. s. w. Uebergiesst man poröses Nickel mit wässrigem Ammoniak in der Weise, dass diese beiden Substanzen gleichzeitig mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung zu stehen kommen, so färbt sich die ammoniakalische Flüssigkeit allmählig lasurblau und erlangt damit die Eigenschaft, mit SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, wie auch die sonstigen Nitritreactionen hervorzubringen, und ich will beifügen, dass die lasurblaue Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, bei der Siedhitze rasch das in ihr enthaltene Nickeloxid unter Entfärbung fallen lässt. Eben so wird Letzteres in der Kälte sofort durch Kali- oder Natronlösung ausgeschieden.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxide, das kohlensaure Kupferoxid wie auch das Nickel das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxidation der Elemente des Ammoniakes zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetrichter Säure, d. h. eines Nitritsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniakes immer nur bis zu NO_3 und nicht bis zu NO_5 oxidirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein und darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites voraus gehe.

Wenn die Ergebnisse der neuern Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die nähern Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, wesshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittelung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was auch demnächst geschehen soll.

V.

Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes aus Luft und Wasser.

Vor Jahren schon habe ich dargethan, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft, wenn auch sehr kleine, doch noch nachweisbare Mengen von Salpetersäure erzeugt werden, welche Thatsache mich veranlasste, die Umstände, unter denen diese so merkwürdige Säurebildung stattfindet, aufs Neue einer möglichst genauen Untersuchung zu unterwerfen, und dieselbe hat zu Ergebnissen geführt, welche nach meinem Dafürhalten nicht nur an und für sich interessant sind, sondern auch noch eine ganz besondere Bedeutung für die Theorie der Nitrification haben dürften.

Seit der Phosphor bekannt ist, weiss man auch, dass derselbe, sobald er bei gewöhnlicher Temperatur mit der atmosphärischen Luft in Berührung gesetzt wird, weisse Nebel um sich bildet, welche die Chemiker bis jetzt für phosphorichte Säure gehalten haben. Ich will sofort bemerken, dass meinen Beobachtungen zufolge diese Nebel

nur in wasserhaltiger und durchaus nicht in vollkommen trockener Luft entstehen, wovon man sich durch den einfachen Versuch überzeugen kann, dass man ein völlig trockenes Stück Phosphor an einem Platindraht in eine lufthaltige Flasche einführt, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt ist, unter welchen Umständen um den Phosphor keine Spur von Nebel auftritt.

Die Annahme, dass die besagten Nebel von phosphorichter Säure herrühren, hätte schon desshalb bezweifelt werden sollen, weil dieselbe so leicht in Wasser sich löst und die Qualme auch dann noch auftreten, wenn der mit der Luft in Berührung stehende Phosphor, an dem sich doch die Säure bilden muss, reichlichst von Wasser umspült ist. Dass dieselben wirklich keine phosphorichte Säure sind, geht zunächst aus der Thatsache hervor, dass sie keine Wirkung auf das befeuchtete blaue Lakmuspapier hervorbringen. Bringt man in eine grössere lufthaltige Flasche ein Stück Phosphor, bedeckt diesen zur Hälfte mit Wasser und wartet ab, bis das Gefäss mit dichten Nebeln erfüllt ist, so wird ein Streifen feuchten Lakmuspapieres, in diesen Qualmen aufgehangen, sich nicht röthen, wohl aber bald durch das vorhandene Ozon gebleicht werden.

Lässt man in den gleichen Nebeln selbst stundenlang mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme verweilen, so wird die aus ihnen gepresste Flüssigkeit nicht sauer schmecken oder das Lakmuspapier verändern. Aus diesen Thatsachen darf wohl geschlossen werden, dass die in Rede stehenden Nebel nicht das sind, wofür sie bis jetzt gehalten worden. Was dieselben seien, wird aus nachstehenden Angaben erhellen. Hat man bei gewöhnlicher Temperatur ein zur Hälfte mit Wasser bedecktes Stück Phosphor in einer lufthaltigen Flasche so lange liegen lassen, bis diese mit einem dicken Qualme erfüllt ist, entfernt man dann den Phosphor nebst dem säuerlich gewordenen Wasser aus dem

Gefässe, spült dieses zum Behufe der Entfernung jeder Spur von Säure zu wiederholten Malen mit Wasser aus und führt nun eine verhältnissmässig kleine Menge reinsten Wassers in die Flasche ein, so verschwinden die noch vorhandenen Nebel allmählig, d. h. werden dieselben vom Wasser aufgenommen. Dieses Wasser reagirt nicht im Mindesten sauer, hat aber das Vermögen, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Um Wasser zu erhalten, welches diesen Kleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief färbt, dienen am bequemsten reine, mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme, welche man in grossen Ballonen aufhängt, in denen durch Phosphor, von Wasser zum Theile bedeckt, fortwährend reichliche Nebel erzeugt werden. Wird ein Schwamm, der 6 bis 8 Stunden in einem solchen Qualme gehangen hat, ausgedrückt, so zeigt das erhaltene Wasser die erwähnte Eigenschaft in einem hohen Grade.

Diese Reaction des mit den Phosphornebeln in Berührung gestandenen Wassers beweist, dass darin eine oxidirende Materie vorhanden sei, welche ihre Wirksamkeit unter denselben Bedingungen äussert, unter welchen die Nitrite diess thun.

Von der Annahme ausgehend, das besagte Wasser enthalte ein Nitrit, so könnte den Umständen nach, unter welchen dasselbe sich gebildet, die Basis des Salzes keine andere, als das Ammoniak sein. Wird eine grössere Menge solchen Wassers mit ein wenig verdünnter Salpetersäure vermischt und abgedampft, so erhält man einen Rückstand, der, obwohl sehr winzig, dennoch gross genug ist, um damit entscheidende Versuche anstellen zu können. Mit conzentrirter Kalilösung übergossen, entwickelt der besagte Rückstand Ammoniak, das sich schon durch den Geruch erkennen lässt und natürlich durch die vorübergehende Bräunung des Curcumapapieres, Erzeugung starker bläulich

weisser Nebel um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen u. s. w. sich zu erkennen gibt.

Um eine deutliche Ammoniakreaction zu erhalten, ist die Anwendung des eben erwähnten Verfahrens nicht einmal nothwendig. Hat man einen mit reinem Wasser getränkten kleinen Schwamm etwa zwölf Stunden in den besagten Nebeln verweilen lassen, so wird die daraus gepresste Flüssigkeit schon genug NH_3 enthalten, damit es durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt, einen in dem Versuchsgefäss aufgehangenen feuchten Streifen Curcumapapieres merklich stark bräune.

Diese Thatsachen beweisen somit, dass unser Wasser an irgend eine Säure gebundenes Ammoniak enthält. Was nun die Natur dieser Säure selbst betrifft, so kann auch darüber kein Zweifel walten, dass sie die salpetrichte Säure sei, da unser Wasser alle die charakteristischen Reactionen der Nitrite hervorbringt: augenblickliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, rasche Entfärbung der erwärmten SO_3-haltigen Kalipermanganatlösung u. s. w.

Aus den gesammten im Voranstehenden erwähnten Thatsachen sind wir daher nach meinem Dafürhalten vollkommen berechtiget, den Schluss zu ziehen, das die in feuchter Luft um den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Nebel salpetrichtsaures Ammoniak seien, eine Thatsache, die eben so auffallend erscheinen muss, als sie in theoretischer Hinsicht wichtig ist. Besagte Nebel enthalten indessen auch einiges salpetersaure Ammoniak, wie daraus erhellt, dass unser Wasser für sich allein bei 100° verdampft, einen kleinen Rückstand lässt, aus welchem Kali u. s. w. noch erkennbare Mengen von Ammoniak entbindet. Enthielte unser Wasser nur das salpetrichtsaure Salz dieser Basis, so müsste dasselbe unter diesen Umständen in Wasser und Stickstoff zerfallen und dürfte somit kein ammoniakhaltiger Rückstand bleiben. Die Anwesenheit eines

Nitrates in dem erwähnten Nebel oder in dem Wasser der Schwämme erklärt sich ganz einfach aus der anderwärts angeführten Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff die Nitrite in Nitrate überzuführen vermag, und da bekanntlich bei der Einwirkung des Phosphors auf die feuchte atmosphärische Luft diese Sauerstoffmodification zum Vorschein kommt, so muss dieselbe auch wenigstens einen Theil des vorhandenen Nitrites in Nitrat verwandeln.

Es erhebt sich nun die Frage, wie das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft auftretende salpetrichtsaure Ammoniak gebildet werde. So viel ist zum Voraus gewiss, dass der in diesem Salz enthaltene Stickstoff einzig und allein aus der Luft stammen kann und der Wasserstoff aus dem Wasser; ohne dessen Gegenwart, wie schon früher bemerkt, das Nitrit sich nicht bildet. Was den Sauerstoffgehalt unseres Salzes betrifft, so kann er ebenfalls aus der Luft, möglicher Weise aber auch vom Wasser herrühren.

Die einfachste Bildungsweise des Nitrites wäre sicherlich die unmittelbare, d. h. diejenige, welche in der Verbindung zweier Aequivalente Stickstoffes mit drei Aequivalenten Wassers bestünde, in welche zwei Materien bekanntlich das besagte Salz schon bei mässiger Erwärmung zerfällt, und ich stehe auch nicht an, diese Bildungsweise als die wahrscheinlichste zu betrachten. Liebig hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Wasser durch blossen Berührungseinfluss zur chemischen Verbindung mit einer andern Materie bestimmt werden kann. Bei Anwesenheit von Aldehyd tritt das Wasser mit Cyan zu Oxamid zusammen, ohne dass ersteres bei diesem chemischen Vorgang in stoffliche Mitleidenschaft gezogen würde. Der Aldehyd wirkt durch seine blosse Gegenwart. Wie unerklärlich für uns dermalen auch noch derartige Wirkungen sind, so ist an ihrer Thatsächlichkeit doch nicht zu zwei-

feln, und wenn nun der Aldehyd eine unmittelbare Verbindung des Wassers mit dem Cyan einzuleiten vermag, warum sollte nicht auch dem Phosphor, welcher erfahrungsgemäss den Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit erregt, das Vermögen zukommen können, unter gegebenen Umständen die chemische Vergesellschaftung des Stickstoffes mit dem Wasser zu bewerkstelligen? Wird aber ein solcher Vorgang für unwahrscheinlich erklärt, so ist man, um den zur Bildung des Ammoniakes nöthigen Wasserstoff zu erhalten, zu der Annahme gezwungen, dass durch den Phosphor das Wasser zersetzt werde und das daraus frei gemachte H mit atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak sich vereinige. Ueberdiess muss man noch die salpetrichte Säure unseres Salzes aus atmosphärischem Sauer- und Stickstoff entstehen lassen, alles Voraussetzungen, welche mir wenigstens ungleich unwahrscheinlicher vorkommen, als die Annahme, welcher gemäss das salpetrichtsaure Ammoniak aus der unmittelbaren Verbindung des Stickstoffes mit dem Wasser entspränge. Welche dieser Annahmen aber auch die richtige sein mag, jedenfalls ist die unter den oben erwähnten Umständen statt findende Erzeugung des Ammoniaknitrites eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification von Bedeutung ist, weil sie beweist, dass unter geeigneten Umständen Ammoniak und salpetrichte Säure aus Wasser und atmosphärischer Luft gebildet werden können.

Nach den voranstehenden Angaben wird es nun nicht mehr schwierig sein, sich Rechenschaft von einigen Reactionen des Wassers zu geben, das einige Zeit in unmittelbarer Berührung mit Phosphor gestanden, der in atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung erleidet. Bringt man bei einer Temperatur von 16 bis 20° in eine geräumige lufthaltige Flasche ein zolllanges Stück Phosphores von reiner Oberfläche, zur Hälfte mit Wasser bedeckt, so wird diese Flüssigkeit schon nach einer halben Stunde des Ver-

mögen besitzen, für sich allein den Jodkaliumkleister stark und nach einigen Stunden bis zur Undurchsichtigkeit zu bläuen. Da unter diesen Umständen um den Phosphor unter anderem auch Ammoniaknitrit entsteht, so wird letzteres natürlich wie die gleichzeitig entstehenden Phosphorsäuren vom Wasser aufgenommen und dadurch die Säure des Nitrites in Freiheit gesetzt, woher es kommt, dass das besagte Wasser schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Wird Wasser, das einige Tage mit langsam verbrennendem Phosphor in Berührung gestanden hat und daher stark sauer geworden, in einem kleinen Gefäss mit Kalilösung übersättiget und darin ein befeuchtetes Stück Curcumapapier aufgehangen, so bräunt sich dieses, wie sich auch darin um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen bläuliche Nebel bilden; welche Reactionen natürlich vom entbundenen Ammoniak herrühren, welches durch das besagte Nitrit in das Wasser gelangte.

Dass das saure Wasser auch Salpetersäure enthält, lässt sich auf folgende Weise zeigen. Es wird eine grössere Menge der sogenannten phosphatischen Säure mit Kalkmilch gesättiget, die Flüssigkeit durch Auspressen und Filtration von dem entstandenen Phosphit und Phosphat getrennt, dieselbe durch Abdampfen auf ein kleines Volumen zurückgeführt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Die von dem entstandenen kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei weiterer Conzentration Krystalle von Kalisalpeter. Ich will nicht unterlassen hier zu bemerken, dass aus der phosphatischen Säure, welche ich nach und nach aus einigen Pfunden Phosphores gewonnen hatte, nur wenige Gramme Kalisalpeters erhielt, was beweist, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft nur winzige Mengen von Salpetersäure sich erzeugen. Da obigen Angaben gemäss die um den Phosphor sich bildenden Nebel ausser dem Ammoniaknitrit auch einiges Ni-

trat enthalten, so zweifle ich kaum daran, dass durch dieses Salz die Salpetersäure in die phosphatische Säure eingeführt wird.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne derselben noch einige Bemerkungen über den so merkwürdigen Vorgang der langsamen Verbrennung des Phosphores in atmosphärischer Luft beizufügen. Anfangs glaubte man, dieselbe bestehe in einer einfachen Oxidation des Phosphors zu Phosphorsäure, und als PO_3 entdeckt war, fand man, dass dabei auch phosphorichte Säure gebildet werde. Später zeigte ich, dass der atmosphärische Sauerstoff ozonisirt und eine kleine Menge Salpetersäure gebildet werde. In neuester Zeit habe ich nachgewiesen, dass bei der besagten Verbrennung merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid entstehen, und nun wissen wir, dass dabei gleichzeitig auch salpetrichte Säure und Ammoniak gebildet werden, so dass die Erscheinung, welche man anfänglich für eine ganz einfache Oxidation des Phosphors ansah, aus einer Reihe gleichzeitig stattfindender Vorgänge sich zusammensetzt, in Folge deren nicht weniger als sechs verschiedene Verbindungen entstehen: PO_3, PO_5, NO_2, NO_5, NH_3 und HO_2.

VI.

Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss der Electricität.

Obwohl schon bald ein Jahrhundert verflossen ist, seit Cavendish die wichtige Entdeckung machte, dass freier Sauerstoff und Stickstoff unter electrischem Einflusse und bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Salzbasis zu Salpetersäure sich vereinigen, so hat man doch dieser Thatsache seither nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt und sich damit begnügt, sie Jahr für Jahr

aus einem Lehrbuch in ein anderes überzutragen, ohne ihr wesentlich Neues beizufügen. So ist namentlich meines Wissens noch von keinem Chemiker festgestellt worden, ob in dem Cavendish'schen Versuche die Salpetersäure mit einem Schlage entstehe oder der Erzeugung dieser Substanz die Bildung anderer Oxidationsstufen des Stickstoffes vorausgehe.

Ich habe es desshalb nicht für überflüssig erachtet, etwas genauer, als bisher geschehen, die Vorgänge kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung electrischer Funken auf ein trockenes Gemeng gewöhnlichen Sauerstoff- und Stickgases sowohl, als auch auf das gleiche, aber mit Wasser oder Kalilösung in Berührung stehende Gasgemeng statt finden, und da die aus meinen Versuchen gewonnenen Ergebnisse einigen Aufschluss über den in Frage liegenden Gegenstand gewähren, so dürften sie wohl der Veröffentlichung nicht ganz unwerth sein.

Lässt man mit Hülfe eines kräftigen Inductionsapparates durch ein trockenes Gasgemeng, in welchem auf ein Maass Stickstoffes 4—5 Maasse Sauerstoffes kommen, electrische Funken schlagen, so treten bald im Versuchsgefässe Dämpfe auf, welche schon durch Farbe und Geruch deutlich genug als Untersalpetersäure sich zu erkennen geben und die nicht wieder verschwinden, wie lange auch darin das Funkenspiel andauern mag; aus welcher Thatsache hervorzugehen scheint, dass unter dem Einflusse der Electricität Sauerstoff und Stickstoff nur zu Untersalpetersäure sich vereinigen, trotz des Umstandes, dass in dem Gasgemeng mehr als genug Sauerstoff enthalten ist, um den darin vorhandenen Stickstoff zu Salpetersäure zu oxidiren.

Da aber bekanntermaassen die wasserfreie Salpetersäure unter dem Einflusse der Wärme so leicht in NO_4 und O zerfällt, so wäre es nicht unmöglich, dass gleich anfänglich NO_5 sich erzeugte, deren Dämpfe aber durch

die Hitze der durchschlagenden Funken immer wieder in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt würden. Es lässt sich desshalb aus dem Ergebniss dieses Versuches auch nicht mit Sicherheit abnehmen, ob das dabei zum Vorschein kommende NO_4 ein ursprüngliches oder abgeleitetes Erzeugniss sei.

Wie sich zum Voraus erwarten lässt, fallen die Ergebnisse des Versuches anders aus, falls das Gasgemeng mit Wasser in Berührung gesetzt ist. Hat unter diesen Umständen das Durchschlagen der Funken nur wenige Minuten lang gedauert und erhält man die Flüssigkeit während dieses Vorganges in Bewegung, so wird das Wasser schon deutlich sauer reagiren, überdiess aber auch noch die Eigenschaft besitzen, den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Es verhält sich somit unsere Flüssigkeit wie ein aus verhältnissmässig viel Wasser und wenig Untersalpetersäure erhaltenes Gemisch.

Bei fortgesetztem Electrisiren des Gasgemenges nimmt die Menge der oxidirenden (das Jodkalium zersetzenden) Materie zu, um jedoch allmählig wieder sich zu vermindern und bei hinreichend langem Funkenspiel gänzlich zu verschwinden, so dass nun das Wasser nichts anderes mehr als Salpetersäure enthält.

Diese Thatsachen machen es mir wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Electricität auf sauerstoffhaltiges Stickgas ursprünglich nicht die Salpetersäure, sondern nur Untersalpetersäure [1]) entstehe und NO_5 zunächst in Folge des Zusammentreffens von NO_4 mit Wasser gebildet werde. Denn würde jene Säure unmittelbar aus der unter electrischem Einflusse bewerkstelligten Verbindung des Sauerstoffes mit dem Stickstoffe hervorgehen, so sieht man nicht ein, wesshalb das Wasser zu Anfang des Versuches noch

[1]) Möglicher Weise könnte ursprünglich auch nur Stickoxidgas gebildet werden.

etwas Anderes als Salpetersäure, d. h. eine niedrigere Oxidationsstufe des Stickstoffes enthalten und warum erst bei längerem Electrisiren des Gasgemenges die Flüssigkeit wie reine Salpetersäure sich verhalten sollte. Da nämlich diese Säure im Augenblicke ihrer Bildung einen Ueberfluss von Wasser vorfände, so könnte sie von demselben auch sofort aufgenommen und dadurch der zersetzenden Wirkung der electrischen Funken entzogen werden.

Meinen frühern Versuchen gemäss liefert die Untersalpetersäure, mit welcher Menge Wassers sie auch versetzt werden mag, niemalen ein Gemisch, welches blos Salpetersäure enthielte: immer findet sich darin noch eine Stickstoffverbindung, welche unter Entbindung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, eine Wirkung, welche die reine verdünnte Salpetersäure nicht hervorbringt, wesshalb diese auch den Jodkaliumkleister ungebläut lässt. Ich halte diese oxidirende Verbindung für $NO_2 + HO\ominus$, welche man indessen auch für $NO_3 + HO$ ansehen mag. Sei sie aber was nur immer, so viel ist gewiss, dass dieselbe durch den ozonisirten Sauerstoff leicht in Salpetersäure verwandelt wird, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Diess vorausgeschickt, lassen sich nun die bei dem Cavendish'schen Versuche stattfindenden Vorgänge unschwer begreifen, für den Fall nämlich, dass dabei eine gehörige Menge Wassers und ein Gasgemeng angewendet werde, in welchem auf zwei Maasse Stickstoffes wenigstens sieben Maasse Sauerstoffes kommen. Unter diesen Umständen findet zunächst die Bildung von NO_4 statt, welches mit dem vorhandenen Wasser unverweilt in NO_5- und NO_3-hydrat (oder $NO_2 + HO\ominus$) sich umsetzt, und da zur Bildung von NO_5 und NO_3 der im Gasgemeng vorhandene Sauerstoff nicht aufgebraucht wird, so verwandelt sich unter dem Einflusse der Electricität der Rest dieses Gases in Ozon,

durch welches das anwesende NO_3 nach und nach zu NO_5 oxidirt wird. Es würde somit die während des Cavendish'schen Versuches gebildete Salpetersäure einen gedoppelten und zwar abgeleiteten Ursprung haben: einmal entstünde sie durch die Umsetzung des ursprünglich erzeugten NO_4 in NO_5 und NO_3 und dann auch durch die Oxidation der letztern Verbindung mittelst ozonisirten Sauerstoffes. Es wird hier wohl kaum noch der Bemerkung bedürfen, dass während des Cavendish'schen Versuches alle diese Vorgänge gleichzeitig statt finden und so lange fortdauern werden, bis aller vorhandene Stickstoff zu Salpetersäure oxidirt ist.

Wendet man bei diesem Versuch anstatt des Wassers Kali- oder Natronlösung an, so werden Ergebnisse erhalten, die zu den gleichen Schlüssen führen, welche wir aus den vorhin erwähnten Thatsachen gezogen haben. Hat das Funkenspiel in dem Gasgemeng nur kurze Zeit angedauert, so wird die alkalische Flüssigkeit, wenn mit SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen, welche Reaction die Anwesenheit eines Nitrites ausser Zweifel stellt. Lässt man die Einwirkung der Electricität lange genug fortdauern, und schüttelt man die alkalische Lösung jeweilen mit dem Luftgehalte des Versuchsgefässes zusammen, so verschwindet allmählig das salpetrichtsaure Salz wieder und enthält nun die Flüssigkeit blos Nitrat.

Entsteht nach meiner Annahme bei der Einwirkung der Electricität auf unser Gasgemeng nur Untersalpetersäure, so wird sich dieselbe mit dem gelösten Alkali sofort in Nitrat und Nitrit umsetzen, und da meinen obigen Angaben gemäss das salpetrichtsaure Kali u. s. w. durch den ozonisirten Sauerstoff ziemlich rasch in Nitrat verwandelt wird, so muss auch bei unserem Versuche diese oxidirende Wirkung durch das dabei (aus dem noch vorhandenen O) entstehende Ozon hervorgebracht, d. h. das gebildete Nitrit

allmählig zu Nitrat oxidirt werden, so dass wir dem erhaltenen salpetersauren Salz ebenfalls einen gedoppelten sekundären Ursprung beizumessen hätten.

Die Frage, auf welche Weise die Electricität den Sauerstoff und Stickstoff zur chemischen Vergesellschaftung bestimme, ist zwar schon oft aufgeworfen, bis zur Stunde aber noch nicht beantwortet worden, so dass diese Thatsache als eine noch durchaus unverstandene bezeichnet werden muss. Aber gerade weil sie diess ist, muss sie auch die wissenschaftliche Neugierde reizen und die Chemiker anspornen, sich alle Mühe zu geben, um dieselbe endlich zum Verständniss zu bringen. Ich wenigstens betrachte derartige Thatsachen als Marksteine neuer Forschungsgebiete und Fingerzeige, welche demjenigen, der sie beachtet, versprechen, auf noch unbetretene Bahnen von Entdeckungen zu leiten, und glaube desshalb auch, dass der Forscher, welcher die Lösung des vorliegenden Räthsels zur Aufgabe sich stellte und zum erstrebten Ziele gelangte, um die Erweiterung der theoretischen Chemie ein nicht kleines Verdienst sich erwerben würde.

Es liegen übrigens bereits einige Thatsachen vor, welche sicherlich auf die erwähnte Aufgabe sich beziehen und bei dem Versuch einer Lösung derselben in Betracht gezogen werden müssen. Wir wissen nämlich, dass unter dem Einflusse der Electricität der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird, in welchem Zustande derselbe erfahrungsgemäss mit einer grossen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Materien sich zu verbinden vermag, gegen welche der gewöhnliche Sauerstoff unter sonst gleichen Umständen vollkommen unthätig sich verhält. Der ozonisirte Sauerstoff wirkt zwar für sich allein auf den freien Stickstoff nicht im Mindesten oxidirend ein, wohl aber thut er diess bei Anwesenheit eines gelösten Alkali, wie aus meinen frühern Angaben zu entnehmen ist, während dagegen auch unter

diesen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff in seiner chemischen Unthätigkeit verharrt.

Dass bei dem Cavendish'schen Versuche O in ⊖ umgeändert werde, kann wohl keinem Zweifel mehr unterworfen sein, und eben so wenig die Thatsache, dass diese Zustandsveränderung, worauf sie auch immer beruhen möge, den Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit dem Stickstoffe geneigter mache. Sollte etwa auch dieser Körper unter dem Einflusse der Electricität allotropisirt, d. h. so verändert werden, dass derselbe ohne Mitwirkung eines andern Stoffes mit ⊖ zu NO_4 sich vereinigen könnte? Ich selbst habe bis jetzt noch keine Versuche in der Absicht angestellt, um zu ermitteln, ob das der Einwirkung der Funkenelectricität unterworfene Stickgas irgend welche allotrope Veränderung erleide. Sollte aber eine solche auch nicht statt finden, so würde hieraus noch keineswegs folgen, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff N unverändert bleibe.

Da uns noch des Gänzlichen unbekannt ist, worauf die allotropen Zustände der einfachen Körper beruhen, so wissen wir auch nicht, ob die Anwesenheit von Sauerstoff im Stickgas, welches der Einwirkung der Electricität ausgesetzt ist, einen oder keinen Einfluss auf die Zuständlichkeit dieses Elementes ausübe, und es darf daher bei dieser Lückenhaftigkeit unseres Wissens wohl zu den Möglichkeiten gerechnet werden, dass unter dem zwiefachen Einflusse der Electricität und des Sauerstoffes der passive Stickstoff in thätigen übergeführt werde und derselbe, so verändert, nur desshalb nicht im freien Zustande auftrete, weil er sofort mit dem gleichzeitig thätig gemachten Sauerstoff sich chemisch vergesellschaftete.

Der im Ammoniak enthaltene Stickstoff scheint in der That seinem allotropen Zustande nach von dem gewöhnlichen freien Stickstoffe wesentlich verschieden zu sein,

desshalb nämlich, weil Jener trotz seiner chemischen Gebundenheit durch den ozonisirten Sauerstoff so leicht sich oxidiren lässt. Fänden wir nun Mittel, den Stickstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff ohne Zustandsveränderung abzutrennen, so dürfte derselbe zu dem ozonisirten Sauerstoff wie das im Ammoniak gebundene N sich verhalten, wie ja auch in zahlreichen Fällen das gebundene gleich dem freien ⊖ zu wirken vermag.

VII.

Notiz über das Vorkommen von Nitriten in der Natur.

Meines Wissens wird angenommen, dass in der Natur keine salpetrichtsauren Salze vorkommen, eine Annahme, die unrichtig ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Meine Vermuthung, dass in manchen Fällen der Bildung der Nitrate diejenige der Nitrite vorausgehe, und diess namentlich bei der spontanen Nitrification der Fall sei, wie dieselbe z. B. in Ställen u. s. w. stattfindet, veranlasste mich, derartig gebildete salpetersaure Salze auf Nitrite zu prüfen, weil es mir möglich erschien, dass von Letztern noch kleine Reste in jenen Salzen vorhanden seien. Ich untersuchte zunächst sowohl rohen als gereinigten Chilisalpeter und fand, dass die conzentrirtere wässrige Lösung desselben den durch verdünnte SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister immer merklich stark bläut, welche Reaction ein reines Nitrat nicht zeigt und die im vorliegenden Falle unstreitig von einer kleinen Menge Nitrites herrührt. Ein erwähnenswerther Umstand ist die weitere Thatsache, dass aus dem besagten Salpeter das Kali noch eine erkennbare, obwohl äusserst kleine Menge Ammoniakes entbindet, wie

daraus hervorgeht, dass feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Gefäss aufgehangen, worin das Salz mit conzentrirter Kalilösung übergossen worden, sich bald bräunt, um in freier Luft wieder gelb zu werden. Verschiedene von mir geprüfte Chilisalpeterproben zeigten diese Ammoniakreaction in verschiedener Stärke: die Einen färbten das Reagenspapier in wenigen Minuten tiefbraun, während Andere unter sonst gleichen Umständen diese Färbung nur in einem schwachen Grade und langsamer verursachten.

Das regelmässige Vorkommen, wenn auch sehr kleiner Mengen von NH_3 und NO_3 in dem Chilisalpeter scheint mir auf die Bildungsweise dieses Salzes hinzudeuten und wahrscheinlich zu machen, dass es aus stickstoffhaltigen Materien organischen Ursprunges (vielleicht Guano) und kohlensaurem Natron unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes entstanden sei, durch die Bildung von Ammoniak und Nitrit hindurch gehend. Dieser Vermuthung gemäss würden das im Chilisalpeter noch vorhandene NH_3 und NO_3 gleichsam die noch überlebenden Zeugen der Vorgänge sein, welche der eigentlichen Nitrification voraus giengen.

Bei meiner Ansicht über die stadienweise erfolgende Bildung des Salpeters musste ich vermuthen, dass auch die an Mauern und in Ställen entstehenden salpetersauren Salze Ammoniak und salpetrichte Säure enthalten, wesshalb ich Herrn Dr. Goppelsröder ersuchte, die geeigneten Versuche über diesen Gegenstand anzustellen. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse waren so, dass sie über die Richtigkeit meiner Vermuthung keinen Zweifel übrig liessen.

Der Güte des genannten Chemikers verdanke ich Mauersalpeter, von zwei verschiedenen Oertlichkeiten stammend, dessen wässriger Auszug den schwefelsäurehaltigen Jodkaliumkleister sofort stark bläut und aus welchem Salpeter Kali, Natron u. s. w. so viel Ammoniak entwickeln, dass dadurch feuchtes Curcumapapier rasch gebräunt wird

und um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen die wohlbekannten Nebel in augenfälligster Weise sich bilden.

Dass in dem Regenwasser kleine Mengen salpetersauren Ammoniakes enthalten sind, hat schon Priestley gefunden und ist später von mehr als einem Chemiker, namentlich von Liebig bestätiget worden. Meine neuern Untersuchungen zeigen, dass das aus der Atmosphäre gefallene Wasser immer auch Nitrit enthält. Seit einem Jahre habe ich das Wasser aller während dieser Zeit hier erfolgten Regen- und Schneefälle sorgfältigst auf einen Nitritgehalt geprüft und gefunden, dass derselbe nie fehlte, aber bald grösser, bald kleiner war. Die Anwesenheit dieses Salzes wurde mit Hülfe des durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleisters ermittelt, welchen das reine Wasser unverändert lässt, der aber, obigen Angaben gemäss, durch äusserst kleine Mengen Nitrites noch sichtlich gebläut wird. Manche Regenfälle lieferten ein Wasser, durch welches der angesäuerte Kleister schon nach einer halben Minute bis zur Undurchsichtigkeit gebläut erschien; so verhielt sich in der Regel das anfänglich aus einer Gewitterwolke gefallene Wasser, aber auch das Wasser aus Schnee erhalten zeigte bisweilen eine solche starke Reaction. Anderes Regenwasser brauchte eine Viertelstunde und mehr, um den damit vermischten angesäuerten Jodkaliumkleister merklich zu bläuen. Es versteht sich von selbst, dass unter sonst gleichen Umständen destillirtes Wasser keine solche Wirkung hervorbringt, auch dürfte es überflüssig sein zu bemerken, dass das von mir geprüfte atmosphärische Wasser mit grösster Sorgfalt bei seinem Falle aufgesammelt wurde.

Die einfachste Erklärung des Vorkommens von Ammoniaknitrit und Nitrat in atmosphärischem Wasser bestünde wohl in der Annahme, dass, wie bei dem Cavendish'schen Versuche, so auch, in Folge der unaufhörlich in der Atmosphäre stattfindenden electrischen Entladungen, NO_4

sich bildet, welches mit dem von der Erde in die Luft getretenen Ammoniak in Nitrit und Nitrat sich umsetzt. In der That erhält man diese Salze, wenn man auch nur kurze Zeit durch ein mit Wasser- und Ammoniak-haltiger atmosphärischer Luft gefülltes Gefäss electrische Funken schlagen lässt. Es wird nämlich ein solches Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläuen, in Folge des darin enthaltenen Ammoniaknitrites. Möglich ist aber auch und für mich sogar höchst wahrscheinlich, dass das im atmosphärischen Wasser enthaltene salpetrichtsaure Ammoniak noch eine andere, als die bezeichnete Quelle habe, und ich hoffe, demnächst thatsächliche Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung beibringen zu können Woher aber auch dieses Ammoniaksalz stammen mag, jedenfalls scheint mir die regelmässige Anwesenheit desselben im atmosphärischen Wasser eine bedeutungsvolle Thatsache zu sein, namentlich so in Bezug auf die Versorgung der Pflanzen mit assimilbarem Stickstoff.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass auch in pflanzlichen Gebilden Nitrite vorkommen. Meinen frühern Versuchen gemäss enthält der Hut und Stiel des frischen Boletus luridus eine harzige (in Weingeist lösliche) Materie, welche durch ihre Beziehungen zum Sauerstoff das Guajak vollkommen nachahmt: nur ozonisirter Sauerstoff (⊖) vermag sich als solcher mit ihr zu einer grünblauen Verbindung zu vergesellschaften, welche dem ozonisirten Guajak in jeder Beziehung gleicht. Ueberdiess habe ich zu seiner Zeit gezeigt, dass in dem besagten Boletus auch noch eine andere Substanz vorkomme mit dem Vermögen begabt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, d. h. zu befähigen, mit dem Pilzharze die blaue Verbindung zu bilden, worauf eben die wohlbekannte Eigenschaft des Pilzes beruht, sich sofort zu

bläuen, wenn man dessen Hut oder Stiel in atmosphärischer Luft oder reinem gewöhnlichen Sauerstoffgas zerbricht. Bemerkenswerth ist nun die Thatsache, dass der zerbrochene Hut des frischen Boletus, mit einigem Wasser ausgezogen, eine neutrale Flüssigkeit liefert, welche den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister sofort merklich stark bläut, und in einem verschlossenen Gefäss mit Kali in Berührung gesetzt, darüber aufgehangenes Curcumapapier deutlich bräunt. Wie mir scheint, dürften diese Reactionen zu der Annahme berechtigen, dass sie von salpetrichtsaurem Ammoniak herrühren. Ob dieses Salz schon fertig gebildet in der frischen und noch unverletzten Pflanze enthalten sei, oder erst bei Zutritt der Luft in ihr Inneres und unter dem Einflusse der ozonisirenden im Pilze vorhandenen Materie entstehe, dürfte nicht so leicht zu ermitteln sein. Letzteres kann jedoch nicht mehr als unmöglich erscheinen, seit wir wissen, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft salpetrichtsaures Ammoniak gebildet wird, was wohl vermuthen lässt, dass auf eine ähnliche Weise auch noch in andern Fällen und namentlich bei der Verwesung mancher organischen Materien dieses Salz entstehen werde.

Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes und der einfachen Salzbildner.

I.

Ueber das Verhalten des Chlores, Bromes und Jodes zu dem wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxiden.

Allgemein wird angenommen, dass das Chlor dem wässrigen Ammoniak Wasserstoff entziehe und dadurch den

Stickstoff aus dieser Verbindung frei mache unter Bildung von Chlorammonium. Nach meinen Beobachtungen finden jedoch hierbei noch einige andere Vorgänge statt, welche ich nirgends erwähnt finde.

Fügt man zu Chlorwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch das Curcumapapier merklich stark bräunt, so vermag es für sich allein doch noch die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und im Ueberschuss angewendet wieder zu entfärben, die frische Guajaktinctur aufs Stärkste zu bläuen, überhaupt alle Wirkungen der alkalischen Hypochlorite hervorzubringen, wie sie auch, falls kein merklicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, den Geruch und Geschmack dieser Salze zeigt. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit unter noch merklicher Entbindung von Stickgas diese Eigenschaften, langsamer in der Kälte, rascher bei erhöheter Temperatur.

Diese Thatsachen allein schon machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass unter den erwähnten Umständen ein Hypochlorit entstehe; dazu kommt aber noch Folgendes. Wird die frisch bereitete Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxid vermischt, so tritt sofort eine merklich starke Entwickelung von Sauerstoffgas ein und hat nun das Gemisch die Fähigkeit verloren, die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Meinen frühern Versuchen gemäss werden die Hypochlorite durch das Wasserstoffsuperoxid unter stürmischer Sauerstoffentwickelung zu Chlormetallen reducirt, wesshalb sie auch augenblicklich ihre Bleichkraft u. s. w. einbüssen; da sich nun unsere Flüssigkeit auch in dieser Beziehung wie Kalihypochlorit u. s. w. verhält, so zweifle ich nicht daran, dass bei der Einwirkung des Chlores auf wässriges Ammoniak auch unterchlorichtsaures Ammoniak gebildet werde. Da zur Erzeugung der Säure dieses Salzes Sauerstoff nöthig ist, so

muss derselbe nach den heutigen Vorstellungen aus dem Wasser stammen und desshalb angenommen werden, dass gleiche Aequivalente von Chlor, Ammoniak und Wasser in Chlorammonium und unterchlorichtsaures Ammoniumoxid sich umsetzen. Dass ich mir den Vorgang anders deute, ist unnöthig zu sagen.

Es lässt sich nun fragen, wie es komme, dass ein anderer Theil von Chlor und Ammoniak in Stickgas, Chlorammonium und Salzsäure umgesetzt werde. Hierauf ist zu antworten: Da die wässrige Lösung des direct dargestellten unterchlorichtsauren Ammoniumoxides in Stickgas, Chlorammonium und freie Salzsäure zerfällt gemäss der Gleichung $3\,NH_4O,\,ClO = 2\,N + NH_4Cl + 2\,HCl + 6\,HO$ und die in Rede stehende Flüssigkeit sich ebenso verhält, so wird hieraus wahrscheinlich, dass die Entwickelung des Stickgases, welche beim Vermischen des Chlores mit wässrigem Ammoniak stattfindet, eine sekundäre sei, d. h. dieser Stickstoff nicht unmittelbar durch das Chlor aus dem Ammoniak entbunden werde, sondern in Folge der Umsetzung unterchlorichtsauren Ammoniumoxides auftrete, welche um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist.

Dass sich bei der Einwirkung des Chlores auf das wässrige Ammoniak auch noch einiges Chlorat bildet, geht aus der Thatsache hervor, dass das aus wässrigem Chlor und Ammoniak erhaltene Gemisch, so lange sich selbst überlassen, bis es sein Bleichvermögen eingebüsst hat, noch die Fähigkeit besitzt, mit Salzsäure versetzte Indigolösung zu zerstören.

Fügt man zu Bromwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt, so zeigt dasselbe alle die Eigenschaften der mit Chlor erhaltenen Flüssigkeit: Bleichvermögen u. s. w., und ich will nicht unterlassen beizufügen, dass dieselben beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxid ebenfalls verloren gehen unter Ent-

bindung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass beim Zusammentreffen des Bromes mit wässrigem Ammoniak Vorgänge stattfinden, ganz analog denen, welche bei der Einwirkung des Chlores auf Ammoniak Platz greifen.

Das Verhalten des Jodwassers zum Ammoniak gleicht durchaus demjenigen des Chlores oder Bromes. Bringt man zu Jodwasser so viel wässriges Ammoniak, dass die entfärbte Flüssigkeit das Curcumapapier merklich stark bräunt, so besitzt dieses Gemisch anfänglich die Fähigkeit, Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste, ja sogar den reinen Kleister stark zu bläuen. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit diese Eigenschaften, und zwar bei höherer Temperatur rascher als bei niederer, in der Siedhitze beinahe augenblicklich. Ebenso zerstört Wasserstoffsuperoxid dieses oxidirende Vermögen unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffbläschen. Vermag das Gemisch für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Kleister mehr zu bläuen, so thut es diess noch bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, was die Anwesenheit eines Jodates anzeigt.

Auf die nähern bei der Einwirkung des Jodwassers auf das wässrige Ammoniak stattfindenden Vorgänge werde ich zurückkommen, nachdem wir das Verhalten des Jodes zum gelösten Kali kennen gelernt haben, und einstweilen sei hier nur so viel bemerkt, dass bei Anwendung einer möglichst conzentrirten wässrigen Jodlösung auch kleine Mengen des sogenannten Jodstickstoffes gebildet werden.

Alle chemischen Lehrbücher besagen, dass gleiche Aequivalente Jodes und gelösten Kalis sofort in Jodkalium und Kalijodat sich umsetzen; die nachstehenden Angaben werden jedoch zeigen, dass bei der Einwirkung jener Substanzen auf einander Vorgänge stattfinden, welche meines Wissens bis jetzt der Beachtung der Chemiker entgangen, und, wie man sofort sehen wird, denen durchaus ähnlich

sind, die bei der Reaction des gelösten Jodes auf das Ammoniak Platz greifen.

Tröpfelt man zu einer möglichst conzentrirten wässrigen Jodlösung so viel gelösten Kalis, dass dieselbe nicht nur vollständig entfärbt erscheint, sondern auch noch deutlich alkalisch reagirt, also noch weiteres Jodwasser augenblicklich entfärben würde, so besitzt sie nichts desto weniger noch das Vermögen, für sich allein den reinen Kleister merklich stark und noch tiefer den jodkaliumhaltigen zu bläuen, wie sie auch die Jodkaliumlösung zu bräunen, die Indigotinctur zu zerstören und überhaupt alle die Wirkungen des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers nachzuahmen vermag. Je niedriger die Temperatur der besagten Flüssigkeit ist, um so langsamer büsst sie diese Eigenschaften ein, während dieselben in der Siedhitze rasch verloren gehen. Bemerkenswerth ist auch noch der eigenthümliche Geruch der frisch bereiteten Flüssigkeit, welcher von demjenigen des Jodes sich unterscheidet, etwas Safranähnliches hat und langsamer in der Kälte, rascher bei höherer Temperatur verschwindet.

Führt man in sehr conzentrirte Kalilösung merklich weniger fein zertheiltes Jod ein, als davon zur Umsetzung beider Substanzen in Jodkalium und Jodat erforderlich ist, z. B. auf zwei Aequivalente Kalis nur ein Aequivalent Jodes, waltet also Ersteres noch so stark vor, dass die Lösung weitere Mengen Jodes rasch aufnehmen würde, so wird sie anfänglich doch nicht ganz farblos, sondern gelb sein und den erwähnten safranähnlichen Geruch zeigen. In diesem Zustande besitzt die Flüssigkeit in verstärktem Grade alle die Eigenschaften, welche dem mit Ammoniak oder Kali versetzten Jodwasser zukommen: sie bläut für sich allein den reinen und noch stärker den jodkaliumhaltigen Kleister, zerstört die Indigotinctur u. s. w. Sich selbsten überlassen, entfärbt sie sich unter Ausscheidung von Kali-

jodat, und zwar um so langsamer, je niedriger die Temperatur, in der Siedhitze beinahe augenblicklich, wobei der Safrangeruch verschwindet, wie auch die übrigen oxidirenden Eigenschaften des frisch bereiteten Gemisches. Wird letzterem in gehöriger Menge Wasserstoffsuperoxid beigemischt, so findet eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas statt unter augenblicklicher Entfärbung der Flüssigkeit, wie dieselbe auch sofort ihre Bleichkraft u. s. w. einbüsst. Sie verhält sich nun so, als ob sie längere Zeit sich selbst überlassen oder erhitzt worden wäre, mit dem einzigen aber wichtigen Unterschiede, dass dieselbe, alles Uebrige sonst gleich, weniger Kalijodat oder mehr Jodkalium enthält, als das spontan oder durch Erhitzung veränderte Gemisch.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass beim Zusammentreffen des Jodes mit gelöstem Kali ausser einem Jodmetall und Jodat noch eine andere und zwar kräftig oxidirende Jodverbindung entsteht. Für die Beantwortung der Frage, was diese Verbindung sei, scheint mir das Verhalten des Chlores zum gelösten Kali einen sichern Anhaltspunkt zu gewähren; denn man hat allen Grund anzunehmen, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander erst Chlorkalium und Kalihypochlorit entstehe und letzteres Salz, je nach Umständen, rascher oder langsamer in Chlormetall und Kalichlorat sich umsetze, gemäss der Gleichung $3\,KO, ClO = 2\,KCl + KO, ClO_5$, was selbstverständlich zu dem Endergebniss führt, dass aus 6 Aeq. Chlores und 6 Aeq. Kalis 5 Aeq. Chlorkaliums und ein Aeq. Kalichlorates gebildet werden.

Bei der sonstigen Aehnlichkeit des Jodes mit dem Chlor ist es daher nicht unwahrscheinlich, dass es, wie eine unterchlorichte, so auch eine unterjodichte Säure, somit Hypojodite gebe, und diesen Salzen, wie den entsprechenden Hypochloriten, ein ausgezeichnetes oxidirendes Vermögen

zukomme, dass jene Salze aber unter sonst gleichen Umständen viel rascher in Jodmetalle und Jodate sich umsetzen, als die Hypochlorite in die entsprechenden Chlorverbindungen, und eben in dieser raschen Umsetzung der Grund liege, weshalb bis jetzt noch keine unterjodichtsauren Salze haben dargestellt werden können.

Gehen wir von dieser Annahme aus, so würde beim Zusammentreffen des Jodes mit gelöstem Kali u. s. w. erst Jodkalium und Kalihypojodit sich bilden, Letzteres aber dem grössern Theile nach schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Jodmetall und Jodat sich umsetzen. Von dem Hypojodit würde die erwähnte gelbe Färbung, wie auch der eigenthümliche Geruch der in Rede stehenden Flüssigkeit herrühren, und ebenso wäre dem gleichen Salze auch das oxidirende Vermögen: Bleichkraft u. s. w. zuzuschreiben. Die in der Kälte langsamer, in der Wärme rascher erfolgende Entfärbung der gleichen Flüssigkeit, wie auch der Verlust ihres Geruches, Bleichvermögens u. s. w. beruhte natürlich auf der Umsetzung des Hypojodites in Jodmetall und Jodat, welche Salze farblos und geruchlos sind, wie sie auch für sich allein keine Bleichkraft besitzen.

Die Vermuthung, dass unter den erwähnten Umständen Kalihypojodit gebildet werde, wird für mich durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zu dem frisch aus Jod und Kalilösung erhaltenen Gemisch zur Gewissheit erhoben. Wie bereits erwähnt, werden die Hypochlorite durch HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases augenblicklich zu Chlormetallen reducirt, und da die mit Jod versetzte Kalilösung gerade so sich verhält, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihr ein dem Kalihypochlorit entsprechendes Salz vorhanden sei, welches durch HO_2 zu Jodkalium reducirt wird. Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Versuchen das Wasserstoffsuper-

oxid gegen die gelösten Chlorate, Bromate und Jodate vollkommen gleichgültig sich verhält.

Schon Balard hat gefunden, dass ähnlich dem Chlor auch das Brom mit gelösten Alkalien Bleichflüssigkeiten hervorbringt, und vermuthete desshalb, dass es unterbromichtsaure Salze gebe. Meine Versuche zeigen, dass besagte Flüssigkeiten, vermischt mit Wasserstoffsuperoxid, sofort ihre Bleichkraft verlieren unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache durchaus zu Gunsten der Balard'schen Annahme spricht.

Einige der oben erwähnten Eigenschaften der frisch mit Jod versetzten Kalilösung sind allerdings höchst sonderbar, zu welchen vor allen ihre Fähigkeit gehört, schon für sich allein den reinen Kleister zu bläuen.

Nach der Annahme der Chemiker kann neben freiem gelösten Kali u. s. w. kein freies Jod bestehen, und in der That vermag obigen Angaben zufolge unsere alkalische Flüssigkeit noch weiteres Jod aufzunehmen, z. B. tief gelbbraunes Jodwasser augenblicklich zu entfärben. Nichts desto weniger besitzt sie aber im frischen Zustande das Vermögen, den Stärkekleister zu bläuen. Woher soll nun das zu dieser Färbung nöthige freie Jod kommen? Eben so schwierig scheint mir die Erklärung der Thatsache zu sein, dass die frisch bereitete alkalische Flüssigkeit gelöstes Jodkalium bräunt und desshalb den mit diesem Salze versetzten Kleister noch tiefer als den reinen bläut. Diese Bräunung der Jodkaliumlösung oder die tiefere Bläuung des Jodkaliumkleisters müsste doch, sollte man meinen, von einer Jodausscheidung herrühren. Wie kann aber Jod neben freiem gelösten Kali ausgeschieden und wodurch soll diese Abtrennung bewerkstelliget werden? Dazu kommt noch, dass man annehmen muss, es sei in der alkalischen Flüssigkeit schon Jodkalium enthalten, wesshalb sich fragen lässt, warum das von aussen kommende Jodmetall eher,

als das gleiche bereits in der Flüssigkeit vorhandene Salz zersetzt werden soll. Diese Fragen vermag ich jetzt noch nicht zu beantworten; es dürften jedoch die Thatsachen, von welchen in einem folgenden Abschnitte die Rede sein wird, zur Lösung dieser chemischen Räthsel Einiges beitragen. So viel ist jedenfalls jetzt schon sicher, dass das bei der Einwirkung des Jodes auf Kalilösung entstehende eminent oxidirende Salz (Kalihypojodit) bei den erwähnten so paradox erscheinenden Reactionen die Hauptrolle spielt.

Kommen wir nun auf das Verhalten des Jodes zum wässrigen Ammoniak zurück, das, wie wir gesehen haben, demjenigen des gleichen Stoffes zum gelösten Kali durchaus gleicht. Wenn es daher ein Kalihypojodit gibt, so besteht auch ein ihm entsprechendes Ammoniaksalz, welches in Jodammonium und ein Jodat sich umzusetzen vermag, in Folge dessen es sein Bleichvermögen u. s. w. einbüsst. Wie bereits erwähnt, wirkt auf das frisch aus Jodwasser und Ammoniak bereitete Gemisch zugefügtes Wasserstoffsuperoxid augenblicklich desoxidirend ein unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas. Um diese Reaction augenfälliger zu machen, füge man zu verdünnter, durch Jod tief gefärbter Jodkaliumlösung so viel wässriges Ammoniak, dass sie noch nach Letzterm riecht. Es wird die von dem entstandenen Jodstickstoff abfiltrirte gelb gefärbte Flüssigkeit ein starkes Bleichvermögen, wie auch alle die Eigenschaften des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers in einem ausgezeichneten Grade besitzen. Beim Vermischen derselben mit Wasserstoffsuperoxid tritt sofort eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas ein, welche eine augenblickliche Zerstörung der Bleichkraft u. s. w. zur Folge hat. Die hierdurch farblos gewordene Flüssigkeit, für sich allein gegen den reinen Kleister unwirksam, bläut denselben bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure auf das Tiefste,

was deutlich genug die Anwesenheit von Jodmetall und Jodat beurkundet. Die Aehnlichkeit des Verhaltens des Jodes zum Ammoniak und Kali ist somit auch in dieser Beziehung so vollständig, dass an dem Bestehen eines unterjodichtsauren Ammoniumoxides kaum gezweifelt werden dürfte. Es wird aber wohl überhaupt angenommen werden können, dass beim Zusammentreffen des Chlores, Bromes und Jodes mit irgend einer alkalischen Lösung Chlormetall u. s. w. und Hypochlorit u. s. w. entstehen, und die Chlorate u. s. w. erst aus der Umsetzung der Hypochlorite u. s. w. entspringen, jene Salze also immer sekundäre Bildungen sind.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass nach meinem Dafürhalten die Entstehung des sogenannten Jodstickstoffes mit der Bildung des unterjodichtsauren Ammoniumoxides zusammenhängt, in der Weise nämlich, dass jene fulminirende Verbindung aus der Umsetzung des letztgenannten Salzes hervorgeht. Nimmt man an, der sogenannte Jodstickstoff sei $NJ_3 + NH_3$, so würden $3\,NH^4O, JO$ in NJ_3, $NH_3 + NH_3 + 6\,HO$ umsetzen; da sich aber bei der Einwirkung des Jodes auf wässriges Ammoniak immer auch Jodat bildet und wir dieses Salz ebenfalls als aus Hypojodit entstanden betrachten, so müssen wir annehmen, dass Letzteres eine gedoppelte Umsetzung erleide, die eben erwähnte und diejenige, bei welcher aus $3\,NH^4O, JO$ ein Aequivalent NH^4O, JO_5 und 2 Aeq. NH_4J entstünden. Den Grund, weshalb das genannte unterjodichtsaure Salz zum Theil auf die eine, zum Theil auf die andere Weise sich umsetzt, wüsste ich freilich nicht anzugeben; indessen gibt es in der Chemie eine Menge Umsetzungsfälle ähnlicher Art, worüber man auch noch keine Erklärung zu geben vermag.

II.

Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen.

Man sollte glauben, dass gleiche Mengen in Wasser gelösten Jodes auch gleiche Mengen Kalis zur Entfärbung erforderten, ob die Jodlösung rein, ob mit Stärkekleister oder Jodkalium versetzt sei; nachstehende Angaben werden jedoch zeigen, dass die Sache anders sich verhalte. Vor der Beschreibung meiner dessfallsigen Versuche will ich bemerken, dass die dabei angewendete Jodlösung mit Jod gesättigtes Wasser war, der Kleister 1 % Stärke und die Kalilösung 10 % KO enthielt. Ein Tropfen Kalilösung zu 10 Grammen des gelbbraunen Jodwassers gesetzt, entfärbt diese Flüssigkeit nicht nur vollständig, sondern macht sie auch alkalisch reagirend. Zehn Gramme der Jodlösung mit der gleichen Menge Kleisters versetzt, liefert ein bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuetes Gemisch, welches zu seiner vollständigen Entfärbung vier Tropfen unserer Kalilösung erheischt. Ein Gemisch von zehn Grammen Jodwassers und eben so viel Kleisters, dem ein Decigramm Jodkaliums beigefügt worden, braucht zu seiner Entbläuung 40 Tropfen Kalilösung, das gleiche Gemisch mit fünf Decigrammen Jodkaliums 80, das mit einem Gramm dieses Salzes versetzte 130 Tropfen und das hievon zwei Gramme enthaltende Gemisch nicht weniger als 160 Tropfen der besagten Kalilösung, um vollständig entfärbt zu werden. Diese Thatsachen zeigen, dass schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluss auf das Verhalten des Jodes gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht, dass Ersteres innerhalb gewisser Grenzen gegen die Einwirkung des Alkalis geschützt wird.

Eine andere Reihe nicht minder auffallender Thatsachen, die aber mit den eben erwähnten eng zusammenhän-

gen, ist folgende. Ein aus zehn Grammen Jodwassers und eben so viel Kleister bestehendes Gemisch, welches durch vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt worden, bläut sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf das Tiefste, und entfärbt man nun das Gemisch abermals mittelst Kalilösung, so ist hievon um so mehr nothwendig, je grösser die Menge des zugefügten Jodsalzes. Hat man z. B. in das Gemisch ein Decigramm Jodkaliums eingeführt, so sind zur vollständigen Wiederentbläuung 40 Tropfen Kalilösung, bei einem Salzgehalt von fünf Decigrammen 80, bei einem Gehalte von einem Gramm 130, und bei einem von zwei Grammen 160 Tropfen erforderlich.

Entsprechende Ergebnisse werden erhalten, wenn erst zehn Gramme Jodwassers durch einen Tropfen Kalilösung entfärbt, ihnen verschiedene Mengen Jodkaliums zugefügt und dann mit zehn Grammen unseres verdünnten Kleisters vermischt werden. Je grösser die Mengen des in dem Gemisch enthaltenen Jodsalzes, um so mehr Kalilösung wird zu seiner vollständigen Entbläuung erfordert.

Noch will ich hier der Thatsache erwähnen, dass Jodwasser, mit so viel Kalilösung versetzt, dass dasselbe für sich allein den ihm zugemischten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess noch thut, sobald man in dieses Gemisch Kohlensäure einführt (z. B. durch Einblasen ausgeathmeter Luft) oder dasselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser vermischt. Da das mittelst Kalilösung entfärbte Jodwasser, nachdem es längere Zeit gestanden oder erhitzt worden, diese Reaction nicht mehr hervorbringt, so ersieht man hieraus, dass das in der besagten Flüssigkeit enthaltene Kalijodat keinen Theil an der erwähnten Bläuung hat.

Nachstehende Angaben stehen mit dem besprochenen Gegenstande ebenfalls im Zusammenhange. Da bekanntlich die Hypochlorite freies Jod so leicht zu Jodsäure oxidiren, so sollte man vermuthen, dass diese Salze aus den alkali-

schen Jodmetallen kein Jod ausscheiden, sondern dieselben sofort in Jodate verwandeln würden. Nun lehrt aber die Erfahrung, dass beim Eintröpfeln irgend eines gelösten Hypochlorites in Jodkaliumlösung diese sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister gebläut wird, um bei weiterem Zufügen von Hypochloritlösung sich wieder zu entfärben. Ob die besagte Reaction überhaupt und in welchem Grade sie stattfinde, hängt gänzlich von dem Verhältniss ab, in welchem bei dem Versuche die Mengen der auf einander wirkenden Salze angewendet werden, so dass nur bei vorwaltendem Jodkalium freies Jod zum Vorschein kommt. Selbstverständlich kann die Ausscheidung dieses Körpers nicht stattfinden ohne gleichzeitige Bildung von Kali. Noch auffallender ist die Thatsache, dass selbst kalihaltige Jodkaliumlösung durch Hypochlorit noch gebräunt oder bei Anwesenheit von Kleister aufs Tiefste gebläut wird, was offenbar mit dem vorhin erwähnten Umstande zusammenhängt, dass bei Anwesenheit von Jodkalium freies Jod und Kali neben einander bestehen können. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Hypobromite wie die unterchlorichtsauren Salze sich verhalten, und was nun die Hypojodite betrifft, so könnte es wohl sein, ja ich halte diess für wahrscheinlich, dass sie bei Anwesenheit einer merklichen Menge Jodkaliums einen Theil dieses Salzes zersetzen unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kali, indem sie selbst zu Jodmetallen reducirt werden.

Was nun den Schutz betrifft, welchen den erwähnten Versuchen gemäss das Jodkalium dem Jod gegen das Kali zu gewähren scheint, so könnte möglicher Weise derselbe darauf beruhen, dass das Jod mit dem genannten Salze eine Art chemischer Verbindung einginge, in welchem Zustande es zwar noch den Stärkekleister zu bläuen vermöchte, aber nicht mehr so leicht als das völlig freie Jod auf das Kali einwirkte.

Ich will jedoch offen gestehen, dass mir die in Rede stehenden Reactionen noch so räthselhaft erscheinen, dass ich nicht wage, über deren Ursache irgend welche Ansicht zu äussern. Sie beweisen jedenfalls, dass sie auf Vorgängen beruhen, welche der Kenntniss der Chemiker bis jetzt entgangen sind, wesshalb es am Ort ist, auf dieselben aufmerksam zu machen, um so eher, als sie auch alle Beachtung des Analytikers verdienen.

Kaum brauche ich noch zu bemerken, dass die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium oder die Bläuung des Jodkaliumkleisters, durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelliget, mit den oben erwähnten Thatsachen aufs Engste zusammenhängt, welche Reaction bei der Annahme auffallen musste, dass Jod und Kali als solche nicht neben einander zu bestehen vermögen. Wirken kleine Mengen Ozones auf verhältnissmässig grosse Quantitäten Jodkaliums, wie diess in der Wirklichkeit immer der Fall ist, so kann allerdings Jod frei und zu gleicher Zeit Kali gebildet werden; bei hinreichend langer Einwirkung des Ozons auf Jodkalium entsteht jedoch Kalijodat, wie auch dieses Salz durch Hypochlorite u. s. w. erzeugt werden kann.

III.

Ueber das Verhalten der Superoxide des Wasserstoffes und Bariums zum Jod und Jodstickstoff.

Von der Vorstellung der ältern Chemiker geleitet, welcher gemäss die sogenannten einfachen Salzbildner sauerstoffhaltige Körper sind, wie auch von der Annahme ausgehend, dass es zwei entgegengesetzt thätige und desshalb gegenseitig sich aufhebende Zustände des freien und gebundenen Sauerstoffes gebe, und endlich unter der Voraus-

setzung, dass das Jod eine ⊖-, das Wasserstoffsuperoxid oder dasjenige des Bariums eine ⊕-haltige Verbindung sei, habe ich mit diesen Substanzen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse im Nachstehenden mitgetheilt sind.

Meines Wissens nimmt man an, dass Jod und Wasserstoffsuperoxid sich gleichgültig zu einander verhalten; dem ist aber nicht so, wie aus folgenden Angaben erhellen wird. Wässrige Jodlösung mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides vermischt, entfärbt sich sofort auf das Vollständigste, und conzentrirt man dieses Gemisch durch Abdampfen, so röthet es deutlich das Lakmuspapier, fällt aus einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxidules das Jodür dieses Metalles noch in erkennbarer Menge und vermag für sich allein den Stärkekleister nicht mehr zu bläuen, diess aber wohl unter Mithülfe von Chlorwasser u. s. w. zu thun.

Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxid, so treten an jenem Körper kleine aber noch bemerkbare Gasbläschen auf und färbt sich die Flüssigkeit allmählig gelbbraun, welche, durch Kochen entfärbt, ebenfalls alle Reactionen der Jodwasserstoffsäure noch deutlich hervorbringt. Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Bildung dieser Säure muss schon desshalb auffallend erscheinen, weil bekanntlich HJ und HO_2 unter Jodausscheidung sich gegenseitig zersetzen. Meinen Erfahrungen gemäss findet diess jedoch nicht mehr statt, falls beide Verbindungen stark mit Wasser verdünnt sind, welcher Umstand es möglich macht, dass Jodwasserstoff neben Wasserstoffsuperoxid sich bilde.

Da das Jod bei gewöhnlicher Temperatur gegen HO sich gleichgültig verhält, so muss man nach den heutigen Lehren der Chemie annehmen, dass in den erwähnten Fällen die Jodwasserstoffsäure auf Kosten des H von HO_2 ge-

bildet werde. Warum aber dieser Verbindung eher als dem Wasser durch das Jod Wasserstoff entzogen werden soll, dürfte der herrschenden Theorie zu erklären etwas schwer fallen; ich wenigstens wüsste hiefür keinen triftigen Grund anzugeben.

Führt man in kali-, natron- oder ammoniakhaltiges Wasserstoffsuperoxid fein zertheiltes Jod ein, so erfolgt augenblicklich eine stürmische Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und wird auch sofort eine durchaus farb- und geruchlose Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Bleichkraft besitzt, d. h. keine Spur des von mir angenommenen Hypojodites enthält und daher für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen vermag, Reactionen, welche frühern Angaben gemäss (siehe die voranstehende Mittheilung) die mit Jod versetzte wässrige Kalilösung u. s. w. in so augenfälliger Weise hervorbringt. Selbstverständlich zeigt das in wässrigem Jodkalium oder Weingeist gelöste Jod ein gleiches Verhalten gegen kalihaltiges Wasserstoffsuperoxid: stürmische Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Es fragt sich nun, ob unter diesen Umständen ausser dem Jodkalium auch Kalijodat entstehe. Wie man leicht einsieht, ist es eine einfache Folge der oben erwähnten Annahmen, dass bei der Einwirkung des Kalis u. s. w. auf Jod keine Jodsäure, d. h. kein Jodat gebildet werde, falls überall da, wo jene Materien im gelösten Zustande zusammen treffen, hinreichende Mengen von Wasserstoffsuperoxid vorhanden sind. Obgleich aus leicht ersichtlichen Gründen die strenge Erfüllung dieser Bedingung kaum möglich ist, so kann ihr doch nahezu dadurch genügt werden, dass man je auf einmal verhältnissmässig nur kleine Mengen gelösten Jodes zu viel kalihaltigem Wasserstoffsuperoxid bringt. Werden z. B. tropfenweise fünf Gramme einer wässrigen Lösung von 2 % Jod- und 4 % Jodkaliumgehalt mit dreis-

sig Grammen kalihaltigen Wasserstoffsuperoxides vermischt, so wird unter Sauerstoffentwickelung eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem sie erst (zum Behufe der Zersetzung des noch vorhandenen HO_2) einige Minuten lang aufgekocht und dann abgekühlt worden, mit einigem Kleister versetzt, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur eine schwach violette Färbung annimmt und bei Abwesenheit von Stärke farblos erscheint. Dass durch Chlorwasser u. s. w. aus der gleichen Flüssigkeit reichlichst Jod ausgeschieden wird, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Wird die erwähnte Jodlösung durch blosses wässriges Kali u. s. w. entfärbt und das erhaltene Gemisch ebenfalls aufgekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Schwefelsäure reichlichst Jod fällt.

Aus diesen Thatsachen erhellt zur Genüge, dass die An- oder Abwesenheit des Wasserstoffsuperoxides auf den Erfolg der Einwirkung des Jodes auf Kali, Natron u. s. w. einen entscheidenden Einfluss ausübt, so dass sich hierbei kein Jodat bildet, falls eine hinreichende Menge von HO_2 vorhanden ist. Man könnte vielleicht geneigt sein, diese Thatsache durch die Annahme zu erklären, dass im ersten Augenblick der Reaction des Jodes auf das Kali u. s. w. Jodkalium und Kalihypojodit entstehe, letzteres Salz aber durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxid unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases sofort wieder zu Jodmetall reducirt werde. Mich will jedoch bedünken, dass diess ein wenig wahrscheinlicher Vorgang sei; denn warum sollte der zur Bildung der unterjodichten Säure erforderliche Sauerstoff, woher derselbe auch immer kommen mag, erst zu Jod treten, um sofort wieder von diesem Stoffe durch HO_2 abgetrennt und entbunden zu werden. Da obigen Angaben gemäss die Hypojodite wie die unterchlorichtsauren Salze durch Wasserstoffsuperoxid augenblicklich zersetzt werden, so scheint es mir eine chemische Unmöglich-

keit zu sein, dass ein unterjodichtsaures Salz neben HO_2 entstehe. Ist aber die Annahme der Bildung eines solchen Salzes unter diesen Umständen unzulässig, so kann die heutige Theorie nicht umhin, das Kali u. s. w. durch das Wasserstoffsuperoxid reducirt werden und dessen Metall mit Jod sich verbinden zu lassen, eine Annahme, deren Richtigkeit ich stark bezweifle.

Betrachtet man dagegen mit den ältern Chemikern das Jod als eine sauerstoffhaltige Verbindung und nimmt man an, dass ein Theil ihres O-Gehaltes im negativ-activen Zustande sich befinde, so erklärt sich der Vorgang einfach so: Durch das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides wird das ⊖ dem Jod entzogen, indem sich beide Sauerstoffmodificationen zu O ausgleichen und so verändert aus ihren respectiven Verbindungen austreten. Das Jod selbst wird dadurch zu einem Oxide reducirt, welches mit dem vorhandenen Kali u. s. w. sich verbindend, dasjenige bildet, was die heutige Theorie für Jodkalium u. s. w. ansieht und dem salzsauren Kali der ältern Chemiker analog ist. Die gegenseitige Desoxidation des Wasserstoffsuperoxides und Jodes wird durch die Anwesenheit alkalischer Oxide aus ähnlichen Gründen begünstiget, wesshalb z. B. die Superoxide des Wasserstoffes und Manganes bei Gegenwart kräftiger Säuren: der Schwefelsäure u. s. w. einander so lebhaft zersetzen. In dem einen Falle wird durch den Verlust des ⊖ ein saures, im andern ein basisches Oxid erzeugt, wesshalb im erstern Falle die Anwesenheit stark basischer Oxide und im zweiten Falle diejenige kräftiger Säuren den Vorgang gegenseitiger Desoxidation so wesentlich beschleuniget. Mag es sich aber mit der Richtigkeit dieser Annahme verhalten, wie da will, so viel ist gewiss, dass sie zur Ermittelung von Thatsachen geführt haben, welche unabhängig von ihrem hypothetischen Ursprung für die theoretische Chemie nicht ohne Bedeutung sind, und zu deren Auffindung die

heutigen Vorstellungen über die Natur des Jodes kaum geleitet haben dürften.

Das Bariumsuperoxid für BaO + ⊕ nehmend, musste ich erwarten, dass unter geeigneten Umständen dasselbe mit Jod in Jodbarium und gewöhnliches Sauerstoffgas sich umsetzen werde, ohne dass gleichzeitig sich Jodat bilde, und so verhält sich auch die Sache. Führt man fein zertheiltes Jod in Bariumsuperoxid ein, das frei von Baryt und in Wasser zertheilt ist, so verschwindet dasselbe rasch unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Jodbarium, welches kein Jodat enthält, wie daraus hervorgeht, dass die reine verdünnte Salpeter- oder Salzsäure aus der unter den erwähnten Umständen erhaltenen Salzlösung kein Jod ausscheidet, was bei Anwesenheit von Jodat geschehen müsste. Enthält das angewendete Superoxid noch Baryt, so bildet sich um so mehr von dem letztgenannten Salze, je grösser die Menge des vorhandenen BaO ist. Dass man auf ein Aeq. Jodes und ein Aeq. BaO_2 ein Aeq. Jodbariums und zwei Aeq. Sauerstoffes erhält, ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken.

Wenn nun die erwähnten Thatsachen einfache Consequenzen meiner Ansicht über die Natur des Jodes und Bariumsuperoxides sind, so sehe ich vom Standpunkt der herrschenden Theorie nicht ein, warum nicht eher drei Aeq. Jodes mit drei Aeq. Bariumsuperoxides in zwei Aeq. Jodbariums und ein Aeq. Barytjodates sich umsetzen, und eben so wenig begreife ich, wesshalb das Jod nicht eben so gut aus BaO ein Aeq. Sauerstoffes austreiben soll, als es zwei Aeq. dieses Elementes (gemäss der heutigen Theorie) aus BaO_2 abzuscheiden vermag. Man sollte doch wohl meinen, eine einfache Arbeit sei leichter als die doppelte zu verrichten, d. h. die zweifache Menge Sauerstoffes aus einer Verbindung abzutrennen müsste schwieriger sein, als nur die einfache auszuscheiden. Die Verschiedenheit der Ver-

haltens zwischen Baryt und Bariumsuperoxid zum Jod durch die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft, d. h. durch die Basicität von BaO erklären zu wollen, dürfte nicht viel besagen.

Noch habe ich einer hieher gehörigen Thatsache zu erwähnen, welche sich auf das Verhalten des sogenannten Jodstickstoffes zum Wasserstoffsuperoxid bezieht und interessant genug ist, um mitgetheilt zu werden.

Setzt man die wohl ausgewaschene fulminirende Substanz mit wässrigem HO_2 in Berührung, so tritt augenblicklich eine stürmische Gasentwickelung ein, verschwindet bei genugsamem Wasserstoffsuperoxid rasch der Jodstickstoff und wird eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche den Stärkekleister auf das Tiefste bläut und durch Erhitzung entfärbt, das Lakmuspapier röthet, aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxidul das Jodür dieses Metalles fällt, beim Zufügen von Chlorwasser sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister auf das Tiefste gebläut wird, mit letzterem vermischt bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur äusserst schwach violett sich färbt und mit kaustischem Kali zusammengebracht Ammoniak entbindet.

Das bei dem erwähnten Vorgang entbundene geruchlose Gas entzündet sofort einen glimmenden Spahn und wird von kalihaltiger Pyrogallussäurelösung rasch verschluckt unter Zurücklassung eines kleinen Restes von Luft, in welcher ein brennendes Hölzchen augenblicklich erlischt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf den Jodstickstoff sich entbindende Gas dem grössten Theile nach gewöhnlicher Sauerstoff ist, gemengt mit kleinen Mengen einer Luftart, welche sich wie Stickgas verhält, und ergibt sich des Fernern, dass Jodwasserstoffsäure nebst Jodammonium und einer Spur von Jodsäure gebildet, wie auch Jod frei wird, welches sich in der Flüssigkeit löst.

Von der Annahme ausgehend, dass der sogenannte Jodstickstoff eine Verbindung von eigentlichem Jodstickstoff mit Ammoniak sei, wird das Verhalten dieser fulminirenden Substanz zum Wasserstoffsuperoxid leicht erklärlich. Es ist oben erwähnt worden, dass beim Zusammenbringen ammoniakhaltigen Wasserstoffsuperoxides mit Jod eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas eintrete unter Bildung von Jodammonium, und HO_2 für sich allein schon kleine Mengen von Jodwasserstoffsäure erzeuge. Man kann sich desshalb nicht wundern, dass das Wasserstoffsuperoxid auf den NH_3-haltigen Jodstickstoff kräftiger als auf das reine Jod einwirkt, wie es sich ebenfalls leicht begreift, dass unter diesen Umständen Jodammonium nebst einiger Jodwasserstoffsäure sich bildet und Sauerstoff, Stickgas und Jod frei werden. Wie mir scheint, könnte das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zum Jodstickstoff zu einer eben so genauen als gefahrlosen Analyse dieser fulminirenden Verbindung benützt werden.

IV.

Ueber das Verhalten des Jodes zum Stärkekleister und reinem Wasser bei höherer Temperatur.

Seit lange gilt es als Thatsache, dass die wässrige Jodstärke durch Erhitzung farblos werde, um bei der Abkühlung sich wieder zu bläuen; Herr Baudrimont suchte aber unlängst der Pariser Akademie zu zeigen, dass dem nicht so sei und die besagte Entfärbung von der durch die Hitze bewerkstelligten Verflüchtigung des Jodes herrühre. Dass der französische Chemiker sich geirrt habe, wird aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellen. Beim Vermischen gleicher Raumtheile gelbbraunen Jodwassers und

stark verdünnten Kleisters, jede dieser Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, tritt durchaus keine Bläuung ein und erscheint das Gemisch bräunlich, so lange dasselbe nicht abgekühlt wird. Giesst man es in ein ebenfalls auf 100° erhitztes Becherglas, so behält natürlich die Flüssigkeit ihre bräunliche Färbung bei, während sie, in ein kaltes grösseres Gefäss gegossen, sich augenblicklich auf das Tiefste bläut. Erhitzt man umgekehrt ein kaltes und somit tiefblaues Gemisch von Jodwasser und Kleister, so wird dasselbe bei einer dem Siedpunkte des Wassers nahen Temperatur entbläut, nun durch seine ganze Masse hindurch eine bräunliche Färbung zeigend, was die Anwesenheit des Jodes in der Flüssigkeit augenfällig genug darthut. Versteht sich von selbst, dass bei seiner Abkühlung das Gemisch wieder blau wird, und zwar eben so gut oben als unten.

Diese Thatsachen reichen schon vollkommen hin, die Irrigkeit der Behauptung des Herrn Baudrimont darzuthun; ich will aber denselben noch einige weitere beifügen, die eben so schlagend die Richtigkeit der bisherigen Annahme der Chemiker beweisen.

Zwanzig Gramme der zu den erwähnten Versuchen angewendeten wässrigen Jodlösung, in einem offenen Probegläschen in siedendes Wasser gestellt, erforderten volle zwei Stunden, bis sie gänzlich entfärbt waren und den kalten Kleister nicht mehr zu bläuen vermochten, woraus erhellt, dass das Jod gar nicht so schnell, wie der französische Chemiker glaubt, aus dem Wasser verdampft. Nun lehrt aber der Versuch, dass kleinere Mengen solchen durch Kleister aufs Tiefste gebläueten Jodwassers schon in weniger als einer Minute durch Erwärmung entbläut werden können, in welcher kurzen Zeit offenbar nur ein äusserst kleiner Bruchtheil des vorhandenen Jodes verdampft.

Schon oft hat man die Frage aufgeworfen, ob die blaue

Jodstärke eine chemische Verbindung oder ein blosses Gemeng sei; da es aber zwischen beiden einen scharfen Unterschied nicht gibt, so ist dieselbe auch immer in entgegengesetztem Sinne beantwortet worden. Was mich betrifft, so halte ich die fragliche Materie eher für eine chemische Verbindung als für ein Gemeng, und zwar einfach desshalb, weil es mir unwahrscheinlich vorkommt, dass Jod und Stärke durch blosse Mengung eine Färbung annehmen könnten, so stark abweichend von der Mischfarbe, welche sie zeigen müssten, falls sie nur mechanisch vereiniget wären. Wenn wir z. B. beim Zusammenreiben des Quecksilbers mit Jod anstatt einer grauschwarzen eine rothe Materie erhalten, so schliessen wir schon aus diesem optischen Verhalten, dass jene Körper chemisch verbunden seien, und so in hundert andern Fällen. Nimmt man nun innigere und lockere chemische Verbindungen an, wie diess in Wirklichkeit geschieht, so sehe ich nicht ein, warum die Jodstärke nicht von letzterer Art sein sollte; zerfallen doch manche Substanzen, die unbestritten als chemische Verbindung gelten, eben so leicht, als das Jod von der Stärke sich abtrennt. Man denke nur an die Leichtigkeit, mit welcher einige Salze ihr Krystallwasser verlieren. Die Entfärbung der wässrigen Jodstärke, durch Erwärmung bewerkstelliget, dürfte desshalb einfach darauf beruhen, dass bei einer gewissen Temperatur Stärke und Jod von einander sich trennen und dann ein blosses Gemeng bilden, welches in der Kälte wieder zu einem chemischen Gemisch wird und desshalb seine blaue Färbung wieder annimmt.

Erhält man in einem Wasserbad ein Gemisch wässriger Jodlösung und verdünnten Kleisters in einem verschlossenen Gefäss stundenlang auf einer Temperatur von 100°, so verliert es die Eigenschaft, bei seiner Abkühlung sich wieder zu bläuen und reagirt schwach sauer. Versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer alkali-

schen Nitritlösung, färbt sich dasselbe tiefblau, wie das reine Gemisch auch noch erkennbare Mengen Quecksilberjodüres aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxidul fällt. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dass sie von Jodwasserstoffsäure herrühren und berichtigen die Annahme Duroy's, welcher gemäss es ein farbloses Stärkejodür geben soll.

Lässt man wässrige Jodlösung, in engen Röhren eingeschlossen, einige Stunden lang in kochendem Wasser verweilen, so wird sie farblos und hat die Fähigkeit verloren, für sich allein den Stärkekleister zu bläuen, reagirt schwach sauer und fällt aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxidul gelbgrünes Quecksilberjodür. Den Stärkekleister bläut sie auf das Stärkste beim Zufügen verdünnter Schwefelsäure u. s. w., auch bringt Chlorwasser die gleiche Färbung hervor. Die Thatsache, dass die durch Erhitzung entfärbte wässrige Jodlösung für sich allein den Stärkekleister nicht mehr bläut, diess aber bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure thut, beweist, dass in der Flüssigkeit kein freies Jod, wohl aber eine Materie enthalten ist, welche unter den erwähnten Umständen jenen Körper auszuscheiden vermag. Jod und Wasser können aber keine andere Verbindungen bilden, als Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Wie sollen aber diese Säuren sich erzeugen können, da dieselben so leicht in Wasser und Jod sich umsetzen? Nach meinen Erfahrungen thun sie diess nur, wenn ihre wässrigen Lösungen in einem gehörigen Conzentrationsgrade zusammen gebracht werden, nicht aber bei sehr starker Verdünnung, in welchem Zustande sie nicht im Mindesten zersetzend auf einander einwirken und desshalb auch nicht den Kleister zu bläuen vermögen. Ein solches Gemisch beider Säuren thut diess jedoch augenblicklich, wenn dasselbe selbst durch stark verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w.

angesäuert wird.[1]) Da sich nun ein solches Gemisch genau so verhält, wie das durch längere Erhitzung entfärbte Jodwasser, so ist nicht daran zu zweifeln, dass letzteres kleine Mengen von Jodwasserstoffsäure und Jodsäure enthalte und somit, dass schon bei 100° Jod und Wasser in beide Säuren umgesetzt werden. Dass Jodwasser, längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, sich entfärbt und HJ und JO_5 gebildet werden, ist längst bekannt, und meine eigenen Versuche lassen an der Richtigkeit dieser Thatsache nicht zweifeln.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass das mit Kleister in der Hitze entfärbte Jodwasser nur HJ und keine Jodsäure enthält, wie daraus erhellt, dass dasselbe, durch verdünnte SO_3 angesäuert, den Kleister nicht bläut, diess aber sofort beim Zufügen verdünntester Jodsäurelösung thut. Der Sauerstoff des Wassers, welcher in Folge dieser Bildung von HJ frei wird, muss also in einem kleinen Theil der vorhandenen Stärke durch Oxidation irgend eine chemische Veränderung bewerkstelligen.

Ueber das Verhalten des Weingeistaldehydes zum Sauerstoff.

In der Leichtigkeit, mit welcher der Weingeistaldehyd und das Bittermandelöl, scheinbar von dem gewöhnlichen Sauerstoff, Ersterer zu Essigsäure, Letzteres zu Benzoesäure oxidirt wird, zeigt sich zwischen beiden Materien eine grosse Aehnlichkeit, und bekanntlich wird auch das ge-

---

[1]) Warum die stark verdünnte SO_3 die Jodsäure bestimmt, oxidirend auf den Jodwasserstoff einzuwirken, weiss ich nicht zu sagen.

nannte Oel zu der Gruppe der Aldehyde gezählt, welche sämmtlich durch ihre Oxidirbarkeit sich auszeichnen.

Der gewöhnliche Sauerstoff als solcher besitzt nach meiner Annahme kein oxidirendes Vermögen und muss immer erst, bevor er mit irgend einem Körper chemisch sich vergesellschaften kann, diejenige Zustandsveränderung erleiden, welche ich Ozonisation zu nennen pflege. Dass das Bittermandelöl auf den Sauerstoff einen ozonisirenden Einfluss ausübe, d. h. bei seiner Umwandelung in Benzoesäure ozonisirter Sauerstoff auftrete, habe ich früher schon gezeigt; es war daher für mich zum voraus so gut als gewiss, dass der Weingeistaldehyd ähnlich dem Benzoylwasserstoff sich verhalten werde, und ich denke, dass über die Richtigkeit dieser Vermuthung die nachstehenden Angaben keinen Zweifel übrig lassen. Bevor ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche mittheile, muss ich bemerken, dass ich den zu denselben verwendeten Aldehyd der Güte des Herrn von Liebig und Dr. Seekamp verdanke, eben so das Aldehydammoniak, welches ich zur Bereitung frischen Aldehydes benützte, welche Substanzen eigens zum Zwecke meiner Versuche dargestellt wurden.

Da bekanntlich selbst der in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrte Aldehyd allmählig gewisse Veränderungen erleidet, so hielt ich es für angemessen, meine Versuche zunächst mit frisch bereitetem Aldehyd anzustellen, ich will aber jetzt schon bemerken, dass die mit dem im Liebig'schen Laboratorium dargestellten und einige Monate alten Aldehyd gewonnenen Ergebnisse vollkommen übereinstimmten mit denjenigen, welche ich mit frisch bereitetem erhalten habe.

Das empfindlichste und bequemste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff ist bekanntlich jodkaliumstärkehaltiges Papier, welches durch denselben gebläut wird, während

es der gewöhnliche unverändert lässt, und kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass weder dampfförmiger noch flüssiger Aldehyd für sich allein ein solches Papier zu bläuen vermag. Lässt man in eine mit gewöhnlichem reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllte, etwa halblitergrosse weisse Glasflasche einige Tropfen Aldehydes fallen oder führt man den mittelst verdünnter Schwefelsäure aus einem Gramm Aldehydammoniakes frisch entbundenen Aldehyddampf in das sauerstoffhaltige Gefäss ein und hängt man in diesem Luftgemeng einen feuchten Streifen des besagten Reagenspapieres auf, so wird derselbe rascher oder langsamer gebläut werden, je nachdem der aldehydhaltige Sauerstoff der Einwirkung eines stärkern oder schwächern Lichtes ausgesetzt ist. Im kräftigen unmittelbaren Sonnenlichte zur Mittagszeit erscheint das Papier schon nach einer Minute schwarzblau, während unter sonst gleichen Umständen im zerstreuten Lichte diese Färbung langsamer erfolgt. Allem Anschein nach verhalten sich Sauerstoff und Aldehyd in der Dunkelheit völlig gleichgültig gegen einander; denn in dem so beumständeten Luftgemeng kann ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapieres oder ein gleich beschaffenes Stück blauen Lakmuspapieres Tage lang verweilen, ohne dass Jener nur im Mindesten gebläut oder Dieses geröthet würde. Diese Unveränderlichkeit beider Reagenspapiere scheint mir auf das Augenscheinlichste zu zeigen, dass in der Dunkelheit weder Sauerstoff ozonisirt noch Aldehyd zu Essigsäure oxidirt wird. Warum der Aldehyd für sich allein den Sauerstoff nicht zu ozonisiren vermag und hierzu der Mithülfe des Lichtes bedarf, kann ich eben so wenig sagen, als ich weiss, worauf überhaupt die chemischen Wirkungen dieses Agens beruhen. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass in dem besonneten aldehydhaltigen Sauerstoffgas die Bläuung des Ozonpapieres mit der Röthung des Lakmuspapieres Hand in Hand

geht, aus welcher Thatsache wohl geschlossen werden darf, dass der Oxidation des Aldehydes die Ozonisation des Sauerstoffes vorangehe, d. h. die besagte Oxidation nicht durch gewöhnlichen, sondern ozonisirten Sauerstoff bewerkstelliget werde.

Der mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigo wird durch den gewöhnlichen Sauerstoff nicht zerstört, wohl aber durch den ozonisirten zu Isatin oxidirt, wie diese thätige Sauerstoffmodification überhaupt chlorähnlich auf die sämmtlichen organischen Farbstoffe einwirkt. Durch Indigotinctur ziemlich tief gebläuete und noch feuchte Papierstreifen in kräftigst beleuchtetem und aldehydhaltigem Sauerstoffgas aufgehangen, bleichen sich im Laufe einer Viertelstunde vollständigst aus, welche Thatsache einen weitern Beweis dafür liefert, dass unter den erwähnten Umständen der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt werde. Wie das Jodkalium und der Indigo, erleiden in dem beleuchteten und aldehydhaltigen Sauerstoff auch noch anderweitige Materien eine rasche Oxidation, zu welchen namentlich einige Metalle gehören. Lässt man z. B. ein mit Wasser benetztes Kadmiumstäbchen von reiner Oberfläche nur wenige Minuten in stark besonnetem aldehydhaltigen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft verweilen und spült man das Metall mit einigem Wasser ab, so werden durch HS aus dieser Flüssigkeit schon bemerkliche Mengen gelben Schwefelkadmiums gefällt, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen ein in Wasser lösliches Kadmiumsalz (Acetat) sich bildet. Ich will bemerken, dass ein solches Salz um das Metall auch dann noch sich erzeugt, wenn Letzteres unbefeuchtet der Einwirkung des beleuchteten Luftgemenges ausgesetzt wird, in welchem Falle jedoch die Bildung des Salzes langsamer erfolgt. In ähnlicher Weise wird selbst das Silber von dem aldehydhaltigen Sauerstoff oxidirt, wie aus folgender Angabe erhellt. Hängt man ein befeuchtetes

Blech chemisch reinen Silbers in dem besagten Gasgemeng auf, so wird es schon nach einer Viertelstunde so verändert sein, dass dessen Oberfläche beim Uebergiessen mit wässrigem Schwefelwasserstoff merklich stark sich bräunt, welche Färbung offenbar von Schwefelsilber herrührt und beweist, dass unter den erwähnten Umständen ein Silbersalz gebildet und somit dieses Metall gleichzeitig mit dem Aldehyd oxidirt wird.

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass eine Anzahl von Schwefelmetallen durch den ozonisirten Sauerstoff rasch in Sulfate verwandelt werden und in diesem Falle namentlich das Schwefelblei sei. Setzt man einen feuchten Streifen durch PbS stark gebräunten Papieres der Einwirkung aldehydhaltigen und kräftig besonneten Sauerstoffgases aus, so wird derselbe schon nach 15—20 Minuten vollkommen weiss erscheinen, welche Entfärbung selbstverständlich der Umänderung des gefärbten Schwefelbleies in weisses Sulfat zuzuschreiben ist. Zwar wird das schwefelbleihaltige Papier, wie ich diess zu seiner Zeit gezeigt habe, durch den besonneten Sauerstoff allein schon gebleicht, jedoch ohne alle Vergleichung langsamer, als in dem aldehydhaltigen Gas. Das durch Schwefelkupfer gebräunte Papier verhält sich in gleicher Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass unter sonst gleichen Umständen dessen Bleichung langsamer von Statten geht.

Voranstehende Angaben zeigen zur Genüge, dass unter dem gedoppelten Einflusse des Weingeistaldehydes und des Sonnenlichtes der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird und von dieser Zustandsveränderung auch die Oxidation des Aldehydes bedingt ist. Vergleicht man diese Thatsachen mit den Ergebnissen, zu welchen mich meine Versuche über das Verhalten des Bittermandelöles zum gewöhnlichen Sauerstoff geführt haben, so zeigt sich zwischen denselben im Wesentlichen die vollkommenste Ueberein-

stimmung, und ich zweifle desshalb nicht, dass Versuche mit andern Aldehyden ganz ähnliche Ergebnisse liefern werden.

Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachten Trennungswirkungen.

Um die Beschreibung der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche möglichst kurz zu machen, sei zuvörderst bemerkt, dass dabei 8″ lange und 1″ breite Streifen weissen ungeleimten und stark capillaren Papieres angewendet wurden, welche man, senkrecht aufgehangen, an ihrem untern Ende eine Linie tief in die Versuchsflüssigkeit so lang eintauchen liess, bis sie einen Zoll hoch capillar benetzt waren. Als Versuchsflüssigkeiten dienten verdünnte wässrige Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen, Farbstoffen u. s. w.

Wirkungen auf gelöste Alkalien.

Kalilösung mit 1% KO-Gehaltes. Beim Eintauchen des capillar benetzten Feldes in Curcumatinctur werden nur die untern sieben Zehntel des Papieres braunroth gefärbt, während die drei obern Zehntel vollkommen gelb bleiben. Ein übereinstimmendes Ergebniss wird mit gelbem Curcuma- oder geröthetem Lakmuspapier erhalten: die höhern benetzten Stellen dieser Papiere bleiben gelb oder roth und werden nur die untern gebräunt oder gebläut.

Da der gelbe Farbstoff der Curcuma oder das Lakmusroth gegen Kali so äusserst empfindlich ist, so kann da, wo das Papier benetzt, nicht aber gebräunt oder gebläut erscheint, auch kein Kali sich befinden: woraus folgt, dass der obere Theil des Papieres durch blosses Wasser benetzt

ist und somit auch, dass durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres Wasser von dem mit dieser Flüssigkeit vergesellschafteten Kali auf das Vollständigste getrennt wird.

Natronlösung mit 1% NaO-Gehaltes verhält sich ähnlich der Vorigen, doch werden 8½ Theile des benetzten Feldes durch Curcumatinctur gebräunt und bleiben nur die obern anderthalb Theile gelb.

Lithonlösung mit 1% LO-Gehaltes wie Natronlösung.

Gesättigte Barytlösung. Nur die drei untern Zehntel des benetzten Feldes werden durch Curcumatinctur gebräunt und färben sich die übrigen sieben Zehntel rein gelb.

Gesättigte Strontian- und Kalklösungen. Kaum der unterste zehnte Theil des benetzten Feldes bräunt sich in Curcumatinctur und werden volle neun Zehntel rein gelb gefärbt.

Wirkungen auf gelöste Säuren.

Schwefelsäurelösung mit 1% SO_3-Gehaltes. Die untern acht Zehntel des benetzten Feldes färben die mittelst eines Pinselchen aufgetragene blaue Lakmustinctur roth, während das obere Fünftel keine Wirkung auf dasselbe hervorbringt. Bei Anwendung eines blauen Lakmusstreifens erhält man ein gleiches Ergebniss: das obere Fünftel des benetzten Feldes erscheint blau, der Rest roth.

Oxalsäurelösung mit 1% Säuregehaltes. Die untern sieben Zehntel des benetzten Feldes röthen die aufgetragene blaue Lakmustinctur, die drei obern lassen dieselbe unverändert.

Zitronen- und Weinsäurelösung mit 1% Säuregehaltes, wie Schwefelsäure.

Gallusgerbsäurelösung mit 1% Säuregehaltes. Eingetaucht in eine verdünnte Eisenoxidsalzlösung,

färben sich nur die drei untern Zehntel des benetzten Feldes blauschwarz und bleiben die obern sieben Zehntel farblos. Aehnlich verhalten sich die wässrigen Lösungen der Gallus- und Pyrogallussäure. Was die Letztere betrifft, so stelle ich mit ihr den Versuch auf zweierlei Weise an, entweder so, dass das von ihr capillar benetzte Feld erst in Kalilösung getaucht und dann der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt wird, wobei nur das untere Drittel des Feldes sich schwarzbraun färbt und die obern zwei Drittel farblos bleiben; oder dass das benetzte Feld in eine Ozonatmosphäre eingeführt wird, in welchem Falle nur der untere Theil gefärbt wird, während der obere farblos bleibt.

Wirkungen auf gelöste Salze.

Eisenoxidsalzlösung mit 1 % Salzgehaltes. Ich wendete bei meinen Versuchen gewöhnlich das salzsaure Eisenoxid an, will aber bemerken, dass auch die übrigen löslichen Eisenoxidsalze ein gleiches Verhalten zeigen. Beim Eintauchen des benetzten Feldes in Gallusgerbsäure- oder Kaliumeisencyanürlösung färbt sich nur die untere Hälfte blauschwarz oder blau und bleibt die obere farblos.

Bleinitratlösung mit 1 % Salzgehaltes. Beim Einführen des benetzten Feldes in Schwefelwasserstoffgas bräunen sich nur die untern drei Fünftel, während die obern zwei völlig farblos bleiben.

Silbernitratlösung mit 1 % Salzgehaltes. Sieben Zehntel des benetzten Feldes färben sich in HS braun, die drei obern Zehntel bleiben farblos.

Kupfervitriollösung mit 1 % Salzgehaltes verhält sich nahezu wie die Silberlösung.

Kadmiumnitritlösung mit 1 % Salzgehaltes. Untere Hälfte des benetzten Feldes in HS gelb gefärbt, obere Hälfte farblos.

Brechweinsteinlösung mit 1 % Salzgehaltes macht eine Ausnahme, da in Schwefelwasserstoffgas das ganze benetzte Feld gelb wird.

Verdünnte Lösung des unterchlorichtsauren Kalkes. Nur die untern vier Fünftel des benetzten Feldes bläuen den aufgetragenen verdünnten Jodkaliumkleister, während das oberste Fünftel denselben ungefärbt lässt.

Jodkaliumlösung mit 1 % Salzgehaltes. Jodkalium und Wasser wandern nahezu gleich schnell durch das Papier; es eilt jedoch letzteres um ein Weniges voraus, wie daraus erhellt, dass beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft das oberste Zwanzigstel farblos bleibt, während der Rest sofort gebräunt wird.

Kalihaltige Jodkaliumlösung mit 2 % KJ und 1 % KO-Gehaltes. Ein mit dieser Lösung durch Eintauchen getränkter Papierstreifen wird in ozonisirter Luft an keiner Stelle gebräunt, lässt man aber in der oben angegebenen Weise einen Papierstreifen über der besagten Flüssigkeit so lange hängen, bis sie auf capillarem Weg einen halben Zoll im Papier aufgestiegan ist, so wird beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft nur ungefähr die untere Hälfte desselben farblos bleiben, während die obere Hälfte sich augenblicklich bräunt; es erscheint jedoch auch in diesem Falle ganz zu oberst ein schmaler benetzter Streifen, welcher völlig farblos ist. Dieser Versuch zeigt, dass das Kali, Jodkalium und Wasser ungleich schnell das Papier capillar durchdringen: das Wasser eilt voraus, das Jodkalium folgt und dem Salze rückt das Kali nach.

Jodhaltige Jodkaliumlösung. Lässt man auf capillarem Weg in einen Papierstreifen zollhoch eine Lö-

sung dringen, welche ½ % Jodkaliums enthält und durch Jod braunroth gefärbt ist, so werden die vollen zwei obern Drittel des benetzten Feldes farblos erscheinen und nur das untere Drittel gebräunt sein. Führt man das so beschaffene Papier in ozonisirte Luft ein, so bräunt sich natürlich auch sofort der weisse Theil des Feldes, jedoch mit Ausnahme der obersten Stelle, welche farblos bleibt. Man sieht hieraus, dass auch in diesem Falle die drei in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch das capillare Papier sich verbreiten und eben dadurch von einander theilweise getrennt werden.

Wirkungen auf gelöste Farbstoffe.

Indigolösung. Lässt man über Wasser, durch Indigotinctur so tief gefärbt, dass weisses darin eingetauchtes Papier noch ziemlich stark geblaut wird, einen Papierstreifen so lange hängen, bis dieser einen Zoll hoch capillar benetzt ist, so erscheint die untere Hälfte des benetzten Feldes gebläut, die obere Hälfte völlig farblos. Da die gewöhnliche Indigolösung immer freie Schwefelsäure enthält, so kann auch der farblose Theil unseres benetzten Feldes nicht gleichartig befeuchtet sein. Untersucht man denselben von oben nach unten, indem man ihn mittelst eines in blaue Lakmustinctur getauchten Pinselchens bestreicht, so zeigt sich, dass die obersten zwei Fünftel den Färbstoff unverändert lassen, während die drei untern Fünftel ihn röthen.

Hämatoxylinlösung. Das von einer frisch bereiteten und beinahe farblosen wässrigen Lösung dieses Chromogenes benetzte und ebenfalls farblos erscheinende Feld, in Ammoniakgas oder verdünnte Kalilösung eingeführt, wird nur zu einem Drittel gebläut, während die zwei obern Drittel vollkommen farblos bleiben. Wendet man den braunrothen Absud des Blauholzes zum Versuch an, so wird nur etwa ein Fünftel des benetzten Feldes gefärbt und sind die

obern vier Fünftel weiss. In Ammoniakgas färbt sich das untere Viertel der farblos gebliebenen Abtheilung des benetzten Feldes noch ziemlich stark violett, was beweist, dass sich dort noch das farblose Chromogen des Blauholzes befindet, welches dem schon veränderten oder oxidirten Färbstoff vorauseilt.

Fernambukabsud. Das von dieser Färbstofflösung benetzte Feld, in Ammoniakgas eingeführt, wird nur dem kleinsten Theile nach geröthet, indem die obern neun Zehntel farblos bleiben.

Lakmustinctur. Der in dieser Lösung enthaltene Farbstoff wandert beinahe eben so schnell durch das Papier, als das Wasser; das obere Zwölftel des benetzten Feldes erscheint jedoch anstatt blau licht violett gefärbt, was ein Vorauseilen des Wassers anzudeuten scheint.

Wesentlich anders verhält sich die durch Salzsäure u. s. w. geröthete Tinctur; enthält dieselbe einen merklichen Ueberschuss an Säure, so erscheint kaum ein Drittel des von ihr benetzten Feldes geröthet, während die obern zwei Drittel völlig farblos sind, und untersucht man diese von oben nach unten mittelst blauer Lakmustinctur, so erweist sich der obere kleinere Theil als durchaus säurefrei, wogegen der untere grössere Theil das Lakmus blau röthet.

Ist die Tinctur zwar noch vollkommen geröthet, aber weniger stark gesäuert, so wandert dem Farbstoff nur Wasser voraus, wie daraus erhellt, dass der farblose Theil des benetzten Feldes die blaue Lakmustinctur an keiner Stelle mehr röthet. Wenn die Tinctur noch weniger Säure enthält, aber so ist, dass sie eingetauchtes Papier noch roth färbt, so zeigt der capillar benetzte Papiertheil zwei gefärbte Felder, von welchen das untere und kleinere roth, das obere schwach gebläut erscheint und durch Säure geröthet wird. Hieraus erhellt, dass die schwach gesäuerte Lakmustinctur eine Mischung von rother und blauer ist

und die eine von der andern durch Capillaranziehung getrennt wird.

Die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen zeigen, dass mit wenigen Ausnahmen das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf capillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt, wesshalb kaum daran zu zweifeln ist, dass diess überhaupt Regel sei. Wie man sieht, ist bei meinen Versuchen noch keine Rücksicht genommen auf den etwaigen Einfluss der Temperatur, des Conzentrationsgrades der Versuchsflüssigkeiten u. s. w., wie auch die capillaren Wanderungsverhältnisse der von mir untersuchten Substanzen nur ganz allgemein angegeben sind. Ich glaube aber, dass trotz dieser Lückenhaftigkeit die erhaltenen Ergebnisse einigen Werth haben und namentlich auch dem analytischen Chemiker als qualitatives Untersuchungsmittel in solchen Fällen dienen können, wo ihn andere Reagentien im Stiche lassen, wie z. B. bei Gemischen gelöster organischer Farbstoffe.

Beiträge zum Studium der Salpeterbildungen.

Von Dr. Friedr. Goppelsröder.

1) In unseren gemässigten Zonen sind zwar keine so mächtigen Lager von salpetersauren Salzen wie in den heissen Climaten vorhanden, aber dennoch findet unter unseren Augen fortwährend eine Salpeterbildung statt und können wir beobachten wie stickstoffhaltige Materien, thierische Abfälle und Flüssigkeiten, Excremente, Urin, Blut, Pflanzentheile u. s. w., in Berührung mit starken Basen wie Kali, Kalk u. s. w., vermöge der Gegenwart und Thätigkeit des atmosphärischen Sauerstoffes, während ihres Zerfallens durch

den Fäulnissprozess jene Basen in salpetersaure Salze umwandeln. Neben den Salpeterplantagen, jenen eigentlichen Salpeterfabriken, liefert die Erde unter dem Boden der Ställe, um Miststätten herum, und wo immer Ueberreste organischer Materien der Fäulniss preisgegeben sein mögen, ein brauchbares Material zur Salpetergewinnung.

Am besten bekannt und von jedem beobachtet sind aber diejenigen Nitratbildungen, welche jene Erscheinung verursachen, die man mit dem Namen Salpeterfrass bezeichnet hat, und welche sich durch schneeartige weisse cristallinische Ausblühungen an den Mauern der Wohnhäuser, vor Allem aber an den Mauern der Ställe kundgibt.

So klein auch diese Mengen salpetersaurer Salze im Vergleich zu jenen mächtigen Lagern in den heissen Zonen sind, so interessant ist doch das Studium dieser Produkte und der verschiedenen Verhältnisse ihres Vorkommens. Erkennen wir in der Bildung der Nitrate an den Mauern unserer Häuser und Viehställe auch nur ein Schattenbild jenes grossartigen Prozesses, welcher die Chilisalpeterlager zu erzeugen vermochte und in den Salpeterplantagen stattfindet, so dürfen wir doch die Bildung der Nitrate hier wie dort derselben Ursache zuschreiben und dürfte ein Weiterdringen in dem Studium des so verwickelten Prozesses der Nitratbildungen hier wie dort zu besserem Verständnisse der Gesammterscheinung führen.

Es wurde mir in den verflossenen Monaten Gelegenheit geboten den Salpeterfrass an Stallmauern zu beobachten, und ergriff ich desshalb diese Gelegenheit, eine Reihe von Versuchen mit dem Mauerfrass anheimgefallenen Mauerkalken vorzunehmen. Auf einen Punkt namentlich richtete ich vorläufig mein Augenmerk. Wie bekannt, hat Schönbein die höchst interessante Beobachtung gemacht, dass das metallische Kupfer, das Kupferoxydul und das Oxyd, ferners das kohlensaure Kupferoxyd, das Vermögen besitzen,

den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniaks zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure, das heisst eines Nitritkupferdoppelsalzes zu veranlassen. Es zeigte sich hier die höchst auffallende Erscheinung, dass der Stickstoff des Ammoniaks nur bis zu salpetriger Säure und nicht bis zu Salpetersäure oxydirt wird. In anderen Fällen geht die Bildung eines Nitrites der eines Nitrates voraus, wie Schönbein auch deutlich durch einige Versuche bewiesen hat. Wenn zum Beispiel in Luft, deren Sauerstoff durch erhitztes Platin oder auf andere Weise ozonisirt worden ist, Ammoniak verdunstet, so verwandelt sich dieses zunächst in salpetrigsaures und nicht sogleich in salpetersaures Ammoniak.

Schönbein hat in Folge seiner Beobachtungen bereits darauf aufmerksam gemacht, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehe und dass sicherlich auch die näheren Vorgänge des Nitrificationsprozesses noch nicht genau erforscht seien.

Durch Schönbeins Versuche aufmerksam gemacht, schöpfte ich die Muthmassung, dass bei dem Prozesse der Nitrification salpetrige Säure gebildet werde, und hoffte ich in diesem Prozesse eine weitere Stütze für die von Schönbein ausgesprochene Ansicht: „es gehe die Nitratbildung durch die Nitritbildung hindurch“ zu finden.

Ich untersuchte bis dahin 24 verschiedene Mauerkalke, sowohl von der inneren als auch äusseren Seite der Mauer verschiedener Kuh- und Pferdeställe, und prüfte dieselben alle auf Nitrite und Nitrate. Die Methode, welche ich zur Prüfung auf Nitrite anwandte, ist die von Schönbein bekannt gemachte, welche darauf beruht, dass die Lösungen der Nitrite mit Jodkaliumkleister und Schwefelsäure versetzt die Entstehung der blauen Jodstärke verursachen. Zur Prüfung auf Nitrate benützte ich die ebenfalls bekannte

Methode Schönbeins, welche darauf beruht, dass Zink und namentlich amalgamirtes Zink (das auf 100 Gewichtstheile Zink 50 Gewichtstheile Quecksilber enthält) die Nitrate zu Nitriten reduziert und somit die Gegenwart der Nitrate in einer Substanz durch die bekannte Reaction auf die Nitrite, deren Derivate, nachgewiesen werden kann.

Die verschiedenen Mauerkalke wurden mit Wasser ausgekocht und das wässerige Decoct in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen Theil stellte ich bei Seiten, den anderen Theil aber behandelte ich mit Zink. — Um die in Lösung sich befindenden Nitrate in Nitrite umzuwandeln kann man entweder die Lösung während längerer Zeit mit amalgamirtem Zink zusammenstehen lassen, wobei jedoch, wenn eine annähernd quantitative Reduction der Nitrate zu Nitriten bewerkstelliget werden soll, mindestens eine Zeit von 8 Stunden von Nöthen ist, während die Reduction in Zeit von 5 Minuten oder noch weniger von Statten geht, wenn man die Nitratlösungen mit Zink bei Kochhitze behandelt. Beide Theile, sowohl der mit Zink reduzierte als auch der nicht reduzierte, wurden dann mit einer gleich grossen genau abgemessenen Menge Jodkaliumkleisterlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt, und zwar wurde so viel von beiden Reagentien zugesetzt, dass von beiden ein Ueberschuss vorhanden war. Entstund dann in beiden Hälften eine gleich schwache oder starke Färbung, so durfte angenommen werden, dass nur Nitrite in der ursprünglichen Lösung und folglich in dem Mauerkalke vorhanden gewesen seien. War die blaue Färbung in den beiden Flüssigkeiten so stark, dass dem Auge eine relative Beurtheilung der Stärke beider Farbennüancen unmöglich war, so wurde die nicht mit Zink behandelte Lösung auf das Doppelte oder noch mehr verdünnt.

Vor Beginn der Versuche wurden alle Reagentien, das Wasser sowohl als auch der Jodkaliumkleister und die

Schwefelsäure, sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft. Das Zink wurde vor jedem Reductionsprozesse sorgfältig gereiniget. In Betreff der Schwefelsäure bemerke ich, dass nicht jede Schwefelsäure zu den vorliegenden Versuchen geeignet ist; so habe ich aus einer hiesigen Materialhandlung eine durch organische Substanzen ganz schwach gelblich gefärbte Schwefelsäure bezogen, welche für sich allein schon nach einigen Minuten eine schwache Bläuung mit Jodkaliumkleister erkennen liess. Steht einem keine chemisch reine gewöhnliche Schwefelsäure zu Gebote, so thut man am besten die sogenannte rauchende Schwefelsäure, natürlich auch nur mit vielem Wasser verdünnt, anzuwenden. Mit verdünnter rauchender Schwefelsäure konnte ich bis dahin noch niemals mit Jodkaliumkleister eine Bläuung erhalten.

Der erste Mauerkalk, welcher mir unter die Hände kam, zeichnete sich durch die merkwürdige Eigenschaft aus, dass derselbe eine grosse Menge von Nitriten und keine, oder, da die angewandte Prüfungsmethode nur annähernd genau ist, nur Spuren von Nitraten enthielt. Da ich etwas misstrauisch in mein erhaltenes Resultat war, namentlich weil sich der Mauerkalk an einer sehr luftigen Stelle der äusseren Seite der Kuhstallmauer befand, so repetierte ich meinen Versuch drei Male. Ich machte mir jedes Mal ein wässriges Decoct des Mauerkalkes, theilte dasselbe in zwei gleiche Hälften, kochte die eine Hälfte mit Zink, setzte dann zu beiden Hälften eine gleiche Menge Jodkaliumkleister und Schwefelsäure, wornach ich mit der durch Zink reduzierten Hälfte keine stärkere Reaction auf Nitrite als mit der anderen erhielt, ein deutlicher Beweis, dass keine oder wenigstens nur sehr geringe Spuren von salpetersauren Salzen in dem Mauerkalke vorhanden waren.

Das zweite Exemplar Mauerkalk, welches ich untersuchte, befand sich erst seit einem Jahre an der Aussen-

seite derselben Mauer und enthielt bereits neben einer grossen Menge von Nitriten ebenfalls Nitrate. Um die relativen Mengen der Nitrate und Nitrite zu bestimmen wurden nach Herstellung der Bläuung in den beiden Lösungen dieselben in solchem Maasse verdünnt, dass das Auge die Farbennüance der nicht reduzierten Lösung scharf beurtheilen konnte, dann aber verdünnte ich die reduzierte Lösung, welche dunkler aussah, so weit mit einer genau abgemessenen Menge Wassers, dass nun beide Lösungen gleich stark gefärbt erschienen. Das Maass der Verdünnung der reduzierten Lösung, worin sich also nicht nur die Nitrite, sondern auch die zu Nitrit reduzierten Nitrate befanden, musste nothwendigerweise ein Mittel abgeben, um ungefähr die relative Menge der Nitrate zu den Nitriten zu berechnen.

Das Nähere über die beschriebene Methode der Bestimmung, sowie über die Berechnung der relativen Mengen der Nitrite und Nitrate in ihrem gemeinsamen Gemische werde ich in einer Fortsetzung dieser Arbeit mittheilen. Ich deute hier bloss darauf hin, dass sich mir bei Anwendung obiger Methode hie und da noch kleine mir bis jetzt noch unerklärliche Schwierigkeiten darbieten, welche aber durch ein fortgesetztes Studium hoffentlich zu überwinden sein werden. Auch lässt sich hoffen, dass in nicht ferner Zeit auf obiges Verhalten der Nitrite sowohl eine Titrirmethode für Nitrite, als auch für Nitrate wird gegründet werden können.

Auf einen Punkt habe ich noch aufmerksam zu machen, welcher in näheren Betracht gezogen zu werden verdient. Die Mauerkalke enthalten nämlich alle etwas Ammoniak oder ammoniakalische Salze, welche nach Schönbein durch Kochen mit Zink auch in Nitrite übergeführt werden und also die Bläuung in derjenigen Lösung vermehren sollten, welche mit Zink gekocht wurde. Ich überzeugte mich je-

doch, dass die Menge ammoniakalischer Salze im Vergleiche zu der Menge von Nitriten und Nitraten so gering ist, dass ihre Anwesenheit und Wirkungsweise bei Anwendung vorliegender provisorischer Bestimmungsweise durchaus keinen Fehler in der Berechnung verursacht. Nach der Reduction der Lösungen in der Kälte, wo das Zinkamalgam auf das Ammoniak nicht in obiger Weise zu wirken vermag, erhielt ich nach Zusatz von Jodkaliumkleister und Schwefelsäure durchaus dieselbe Stärke der Bläuung wie nach fünf Minuten langem Kochen.

Gleich wie mit dem zweiten Mauerkalk verhielt es sich mit einem dritten von einer anderen Stelle der Aussenseite einer zweiten Mauer desselben Kuhstalles. Hier fand ich sowohl Nitrite als auch Nitrate vor; doch überwog hier die Menge der Nitrate bedeutend diejenige der Nitrite. Dampfte man die eine Hälfte des wässrigen Auszuges ab, glühte man den Rückstand und löste ihn wieder zu derselben Menge Flüssigkeit auf, so erhielt man mit dieser Hälfte eine weit dunklere blaue Reaction auf Nitrite als mit der anderen, ein Beweis, dass in dem fraglichen Mauerkalke neben den Nitriten noch Nitrate enthalten sind. In 7 anderen Mauerkalken fand ich eine sehr grosse Menge von Nitriten und eine nur sehr geringe Menge von Nitraten vor. Wiederum in 5 anderen Mustern fand ich das umgekehrte Verhältniss, indem sie eine grössere Menge Nitrate als Nitrite enthielten. Bei 4 Mauerkalken hielten sich die Mengen der Nitrite und Nitrate so ziemlich das Gleichgewicht. Endlich fand ich unter den 24 Mauerkalken nur 5 vor, welche bloss Nitrate und keine Nitrite enthielten.

Nachdem ich so verschiedenartige Zusammensetzung in Bezug auf Nitrat- und Nitritgehalt bei den Mauerkalken selbst einer und derselben Lokalität, ja sogar einer und derselben Mauer, gefunden hatte, suchte ich vergebens nach einer bestimmten Erklärung der Umstände, in welchen die

Nitrification bei der Bildung von Nitriten stehen bleibt oder bis zu derjenigen von Nitraten fortschreitet. Dort fand ich an den verschiedenartigsten Stellen der Aussenseite der Mauer eine sehr grosse Menge Nitrite und nur wenige Nitrate, hier wieder an der Innenseite der Mauer, wo der Luftwechsel lange nicht so regelmässig stattfindet, nur Nitrate und keine Nitrite, oder wenigstens nur wenige Nitrite.

Es müssen nothwendigerweise ausser dem Sauerstoff noch andere Momente das Maass der Oxydation des freien oder gebundenen Stickstoffes beherrschen. Am allernächsten liegt die Idee, dass das verschiedene Verhalten der Mauerkalke nicht allein in der äusseren Umgebung derselben sondern in ihrer eigenen chemischen Zusammensetzung zu suchen sei. Darüber können uns allerdings nur die genauesten quantitativen Analysen der Mauerkalke der verschiedenartigsten Lokalitäten Aufschluss ertheilen, und namentlich möchte es von besonderem Interesse sein den quantitativen Gehalt der Mauerkalke an organischen Substanzen, Eisenoxydul- und oxydsalzen, ammoniakalischen Salzen und Feuchtigkeit zu prüfen, an welcher Arbeit ich bereits begonnen habe und worüber ich später Mittheilungen machen werde.

Die vielen bloss qualitativen Versuche, welche ich mit Mauerkalken angestellt habe, leiteten mich zu keinem Schlusse über den Einfluss der verschiedenartigen Bestandtheile der Mauerkalke auf die Nitrit- und Nitratbildung. Ich begnüge mich daher einstweilen damit darauf aufmerksam gemacht zu haben wie unvollkommen bis dahin der Mauerfrass und die Nitrification überhaupt studiert war. Man hatte sich damit begnügt das Endresultat, nämlich die salpetersauren Salze, nachgewiesen zu haben; der Gegenwart der salpetrigsauren Salze hatte man aber nicht nachgeforscht. Und doch ist es vom grössten Interesse alle die verschiedenen Mittelstadien zu erforschen, als deren Endresultat erst wir

den Salpeter oder die salpetersauren Salze überhaupt zu betrachten haben.

Ueberraschend ist es in welcher kurzen Zeit in der blossen Atmosphäre der Kuhställe die Nitrite und Nitrate gebildet werden. Am 29. Juli dieses Jahres stellte ich in einem Kuhstalle auf einen erhöhten Schaft einen Teller, auf welchem sich gewöhnlicher Mauerkalk befand, der durch wiederholtes Auskochen mit destilliertem Wasser von jeglicher Spur von Nitriten und Nitraten befreit worden war. Der Mauerkalk war vor Staub u. s. w. vollständig geschützt. Am 1. August fand ich noch keine Spur von Nitriten und von Nitraten in dem Mauerkalke, aber am 19. August, also kaum nach Verfluss eines Monates, konnte ich bereits in dem beinahe trockenen Mauerkalke reichliche Mengen von Nitriten und noch weit mehr Nitrate nachweisen. Dieser Versuch beweist auf das Deutlichste, dass die in den Kuhställen, sei es nun durch alleinige Ausdünstung der Excremente der Thiere, sei es durch die natürliche Ausdünstung der Kühe selbst, entstandene und an Ammoniak so reiche Atmosphäre die Fähigkeit besitzt in Berührung mit den Mauerkalken in diesen Nitrite und Nitrate zu erzeugen.

2) Dass bei der Bildung des Mauerfrasses der Prozess der Nitratbildung durch den der Nitritbildung hindurchgeht, kann ich noch nicht mit mathematischer Sicherheit beweisen. Ich habe jedoch eine Reihe von Versuchen anderer Richtung angestellt, welche so wie Schönbeins Versuche auch auf das Deutlichste darthun, dass der Bildung der Nitrate diejenige der Nitrite vorangehe.

Frischer normaler Menschenharn giebt durchaus keine Reaction weder auf Nitrite noch auf Nitrate, während er schwach alkalisch reagiert und eine schwache Reaction auf Ammoniak giebt. Nach Verfluss von etwa 6 Stunden bemerkt man noch keine Spur einer Reaction auf Nitrite. Am

26. Juli gelassener Harn gab am 27. Morgens 8 Uhr noch keine Reaction auf Nitrite, um 12 Uhr Mittags fand ich jedoch bereits eine ziemliche Menge Nitrite darin vor. Lässt man solchen Harn dann noch länger der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, so beobachtet man nach längerer Zeit einen Punkt, wo derselbe keine Spur mehr von Nitriten, aber eine reichliche Menge von Nitraten enthält. Die Nitratbildung geht hier sichtbar durch die Nitritbildung hindurch.

Schliesst man aber denselben Harn in ganz frischem Zustande in ein wohl verschliessbares Gefäss ein, wo er vor Luftzutritt völlig geschützt ist, so reagiert er selbst nach vielen Monaten nicht auf Nitrite und Nitrate, wohl aber stark auf Ammoniak. Bringt man ihn alsdann an die Luft, so braucht er viel längere Zeit zur Bildung von Nitriten, als der im frischen Zustande sogleich an die Luft hingestellte.

Wie der Urin, so verhalten sich auch die festen Excremente; frische Excremente reagieren weder auf Nitrite noch auf Nitrate; während ihrem Verwesungsprozesse geht aber nach und nach eine reichliche Bildung von Nitriten und hernach diejenige von Nitraten vor sich. Während verweste Excremente aus einem Stalle, wo Jahre lang Kaninchen sich befunden hatten, eine starke Reaction auf Nitrite und eine schwache Reaction auf Nitrate gaben, reagierten andere mehr der Verwesung anheimgefallene Excremente nur sehr wenig auf Nitrite und sehr stark auf Nitrate.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigte mir eine Sorte gewöhnlichen käuflichen Guanos; bei einem Reichthum an Ammoniak von etwa 6 % und einem grossen Gehalte an organischen Substanzen enthielt derselbe auch nicht die leiseste Spur von Nitriten und Nitraten. Sobald ich ihn aber mit Wasser befeuchtet der Luft aussetzte, bemerkte

ich schon nach kurzer Zeit (einigen Stunden) in dem filtrierten Wasser eine reichliche Menge von Nitriten, während noch keine Nitrate nachzuweisen waren. Am Ende von drei Wochen aber waren lauter Nitrate in dem wässrigen Auszuge enthalten, wiederum ein Beispiel dafür, dass die Nitratbildung durch die Nitritbildung hindurchgeht, und dass sicherlich das Wasser eine wichtige Rolle bei der Nitratbildung spielt.

3) In den obigen Mittheilungen habe ich gezeigt, wie beim Mauerfrass neben den salpetersauren Salzen eine reichliche Menge salpetrigsaurer Salze nachzuweisen ist, wie ferners die Bildung der Nitrate durch diejenige der Nitrite hindurchgeht. Durch nachfolgende vorläufige Notizen möchte ich schliesslich noch darauf hinweisen, von welcher Bedeutung die genaue Erforschung des Nitrificationsprozesses, vor Allem aber derjenigen Produkte, deren Bildung derjenigen der Nitrate vorangeht, für die Agriculturchemie und Pflanzenchemie, für die Physiologie überhaupt werden dürfte.

Mehrere Ackererden wurden auf einen Gehalt an Nitriten und Nitraten geprüft; in einigen konnte ich weder Nitrite noch Nitrate nachweisen, für andere aber stellte sich ein kleiner Gehalt an Nitraten heraus.

Sehr interessant scheint mir der Umstand zu sein, dass viele Ackererden und namentlich solche, welche reich an Humussubstanzen sind, in eminentem Grade die Eigenschaft besitzen, salpetersaure Salze in salpetrigsaure umzuwandeln. Ich befeuchtete eine humusreiche Ackererde mit Salpeterlösung und konnte schon nach 18 Stunden eine sehr grosse Menge von Nitriten in dem wässrigen Auszuge erkennen, während eine andere Ackererde in viel längerer Zeit mit einer gleich grossen Menge Salpeterlösung unter denselben Umständen und bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur des Kalinitrites zu reduzieren vermochte.

Die Ackererde eines kleineren Runkelrübenfeldes hiesiger Gegend zeigte auch in eminentem Maassstabe diese reduzierende Eigenschaft: stund dieselbe auch nur einen Tag lang mit einer Salpeterlösung zusammen, so war der grösste Theil des Salpeters in Nitrit umgewandelt. Sie selbst aber enthielt in ihrem unveränderten Zustande, wie sie dem Felde entnommen war, nicht die leiseste Spur von Nitriten, aber eine grosse Menge von Nitraten. Wie reimt sich nun aber die Abwesenheit von Nitriten und Anwesenheit von Nitraten in der Ackererde mit deren reduzierendem Vermögen? Ich habe noch keine Erklärung für dieses sonderbare Verhalten finden können.

Was die Runkelrübe anbetrifft, so lässt sich eine grosse Menge salpetersaurer Salze, aber keine Spur von salpetrigsauren Salzen nachweisen, und zwar sowohl in den Wurzeln, als auch in der eigentlichen Rübe und in den Blättern.

Die Runkelrübe besitzt in eminentem Grade die Eigenschaft, die Nitrite in Nitrate umzuwandeln. Zieht man eine junge Runkelrübe in einer Ackererde auf, welche vorher ganz von Nitraten durch Auskochen mit Wasser befreit worden war, welcher man aber alle diejenigen Salze wieder zugesetzt hatte, die durch's Wasser daraus entfernt worden waren, und begiesst man während dem Wachsthum der Rübe die Erde von Zeit zu Zeit mit einer schwachen Lösung von salpetrigsaurem Kali, so kann man nach gehöriger Entwickelung der Pflanze auch nicht in einem einzigen ihrer Organe salpetrigsaure Salze nachweisen, während eine reichliche Menge von Nitraten darin vorhanden ist. In dem wässrigen Decoct der Erde lässt sich eine starke Reaction auf Nitrite erhalten.

Den Würzelchen, welche weit ausgebreitet in der Erde sich verzweigen, verdankt sicherlich die Runkelrübe ihre Kraft der Ueberführung der Nitrite der Erde in Nitrate und

somit auch die Gegenwart dieser in ihren verschiedenen Organen.

Bei obigem Versuche muss man wohl Sorge tragen, dass der Ackererde nicht eine zu grosse Menge Nitrite zugegeben werde, weil sonst die Pflanze darin vollkommen abstirbt, ohne dass aber in ihren Organen auch nur die leisesten Spuren von Nitriten vorgefunden werden könnten.

Hat nun die Runkelrübe während ihrer Lebzeit das Vermögen, die Nitrite in Nitrate umzuwandeln, und die Eigenthümlichkeit, nur diese in sich aufnehmen zu können, so schwindet nach ihrem Tode mit ihren Lebensfunctionen auch jene überführende Eigenschaft und wirken nunmehr die einzelnen Theile wie gewöhnliche organische Substanzen. Zerschneidet man die Rübe in einzelne kleine Scheibchen und lässt man diese an der Luft austrocknen, bis sie schwärzlich aussehen, so bemerkt man, wie nach und nach der Nitratgehalt verschwindet und allmälig die Nitrite auftreten, bis endlich nur solche in ihnen zu finden sind.

Was das Vermögen mancher Ackererden anbetrifft, die Nitrate in Nitrite umzuwandeln, so muss es in einem gewissen Verhältnisse zu deren Gehalt an Humussubstanzen stehen. Befreit man die Ackererde von ihrem Gehalt an Nitriten und Nitraten durch kochendes Wasser, giesst man nach und nach unter tüchtigem Umschütteln so viel übermangansaure Kalilösung hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt bleibt, wascht man alsdann die Ackererde mit reinem und dann mit schwach angesäuertem Wasser aus, um alles Manganoxyd aus der Erde zu entfernen, entfernt man vollends jede Spur von Schwefelsäure, so sind die Humussubstanzen so weit oxydirt, dass das salpetersaure Kali, welches ja nicht so leicht wie das übermangansaure Kali seinen Sauerstoff abgiebt, keine Wirkung mehr darauf ausüben kann. Lässt man die so behandelte Ackererde mit Salpeterlösung stehen, so kann man

selbst nach langer Zeit auch nicht die leiseste Spur von Nitriten darin erkennen.

Sind auch die organischen (Humus-) Substanzen nicht die einzigen Bestandtheile der Ackererde, welche die salpetersauren Salze und überhaupt diejenigen Körper zu desoxydieren vermögen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, das heisst in ozonisirtem Zustande enthalten, so verdienen doch gewiss sie vor allen anderen unsere besondere Aufmerksamkeit.

Ueber ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen.

Von Dr. Friedr. Goppelsröder.

Eine Reihe höchst interessanter Versuche Schönbein's haben auf das Deutlichste bewiesen, welches ungleich grosse Wanderungsvermögen in porösen Medien die verschiedenen Körper zeigen, und müssen Jedermann zu der festen Ueberzeugung leiten, dass auf dem angebahnten Versuchsfelde noch ein reicher Schatz interessanter Thatsachen zu finden sei. Ich meinestheiles wurde sogleich von der Ansicht beseelt, dass wir es hier in nicht ferner Zeit mit einer Art von Analyse zu thun haben würden.

So habe ich mit Schönbein's Einverständniss seit kurzer Zeit begonnen, das Verhalten der Farbstoffe nach dieser Richtung zu studieren, und theile ich hier bereits das Resultat einiger gewiss sicht uninteressanter Versuche mit.

Unter denjenigen Stoffen, welche ich bis dahin untersucht habe, zeichnet sich ganz besonders die Pikrinsäure aus; sie wandert in dem Filtrierpapier mit der grössten Leichtigkeit. Dieses Vermögen giebt uns das Mittel an die Hand, die Pikrinsäure überall in ihren Mischungen mit an-

dern Farbstoffen, die nicht so schnell wie sie wandern, zu erkennen.

Mischt man eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen des ebenfalls gelben Curcumafarbstoffes zusammen, so kann man durch jenes einfache Mittel, durch das Eintauchen eines Streifens Filtrierpapieres in die Lösung beider Farbstoffe, diese neben einander erkennen. Man erhält auf dem Filtrierpapier drei Schichten oder Zonen: eine oberste ganz schmale Zone, welche bloss Wasser enthält, eine grosse mittlere Zone, welche die Farbe der Pikrinsäure trägt, und eine dritte unterste von curcumagelbem Aussehen. Schon durch das blosse Ansehen des Papierstreifens lässt sich genügend erkennen, dass hier beide Farbstoffe zum grössten Theile von einander getrennt worden sind; um sich aber noch vollends zu überzeugen, braucht man den Streifen bloss in verdünnte Kalilauge einzutauchen; es verschwindet darin die Pikrinsäureschichte, während sich die Curcumaschichte braun färbt.

Natürlich scheiden sich die Pikrinsäure und der Curcumafarbstoff, oder überhaupt die Farbstoffe, nicht vollkommen von einander ab; es sind in den unteren Schichten immer geringe Mengen derjenigen Farbstoffe, welche weiters wanderen, enthalten. Falls wir z. B. vier Schichten a b c d beobachten, so sind in der Schichte d auch alle diejenigen Stoffe, welche bis nach c b a wandern, enthalten, aber allerdings nur in kleiner Menge. Man sieht dieses sehr leicht ein, wenn man die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcumagelbe Schichte für sich allein mit Weingeist behandelt. Sie löst sich darin mit gelber Farbe auf, und taucht man dann in die weingeistige Lösung ein Filtrierpapier einige Linien weit hinein, so bemerkt man bald drei Schichten. Die oberste Schichte enthält nur Weingeist und die unterste Curcumafarbstoff; die mittlere Schichte ist nur einige Linien breit und nur höchst schwach durch

Pikrinsäure gelb gefärbt. Als Pikrinsäure giebt sie sich zu erkennen, indem sie durch Eintauchen in eine Ammoniakatmosphäre nicht braun, durch schwache alkalische Lösungen aber abgelöst wird.

Ein zweiter Versuch mit Pikrinsäure ist folgender: Mischt man eine wässrige Lösung derselben mit der intensiv blau gefärbten Lösung des Indigos in Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine schöne grüne Flüssigkeit. Taucht man in diese Flüssigkeit Filtrierpapier ein, so erhält man je nachdem 4 oder 3 Zonen. Vier Zonen erhält man, wenn man solche Mengen von Pikrinsäure und Indigoschwefelsäure zusammengemischt hat, dass die Flüssigkeit eine reine grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besitzt. Es bildet sich eine unterste grosse grünliche Schichte, dann darüber eine viel kleinere von rein gelber Farbe, alsdann eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure (leicht nachweisbar durch einen darauf fallenden Tropfen blauer Lakmustinctur) befindet; die vierte und oberste Schichte enthält nur reines Wasser.

Hat man hingegen wenig Pikrinsäurelösung mit viel Indigoschwefelsäurelösung zusammengemischt, so erhält man nur drei Schichten: eine untere Schichte von stark blaugrüner Farbe und von ziemlicher Ausdehnung, eine mittlere Schichte von rein gelber Farbe und eine dritte Schichte, worin verdünnte Schwefelsäure sich befindet. Dadurch, dass in dem bei letzterem Versuche angewandten blaugrünen Gemische das Verhältniss der Schwefelsäure zum Wasser grösser war wie in dem ersten Versuche, trennte sich die bedeutendere Menge Schwefelsäure viel weniger gerne von dem Wasser ab.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Pikrinsäure neben anderen selbst sehr intensiv gefärbten Substanzen auf die besprochene Weise noch nachweisbar ist, finden wir in den folgenden Versuchen: Ein Gemisch von Murexid- und

Pikrinsäurelösung lässt sich auf die leichteste Weise als solche erkennen. Enthält die Lösung des Gemisches nur sehr wenig Pikrinsäure im Verhältniss zum Murexid, so erscheint eine grosse unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Schichte; über dieser Pikrinsäureschichte steht wiederum eine farblose Schichte, welche nur Wasser enthält.

Bei Anwendung aber eines Gemisches, worin wenig Murexid und sehr viel Pikrinsäure enthalten ist, erhält man zwar wiederum drei Schichten, die Pikrinsäureschichte ist jedoch etwas grösser wie bei vorigem Versuche, und die untere grosse Schichte trägt nicht mehr eine purpurrothe, sondern eine stark gelbröthliche Farbe.

Wie in ihrem Gemische mit Murexid, lässt sich die Pikrinsäure auch in ihrem Gemische mit Fuchsin erkennen. So wie das Fuchsin aus dem Anilin gewonnen wird, gleicht es wie bekannt einem harzartigen Körper und löst sich in gewissen Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe auf. Seine Lösung zeigt aber in mancher Hinsicht lange nicht so ausgezeichnete Eigenschaften, wie diejenigen sind, welche der Lösung des cristallisirten Fuchsins zukommen. Abgesehen davon, dass das rohe Fuchsin neben dem eigentlichen rosenrothen Farbstoff noch harzige Substanzen enthält, während das cristallinische Fuchsin nur aus chemisch reinem rosenrothem Farbstoff besteht, zeigte sich dem Färber bei der Benützung beider noch der wesentliche Unterschied, dass das rohe Fuchsin lange nicht so schöne rein rosenrothe Farbennüancen lieferte, wie das cristallisirte Fuchsin. Ein jeder Chemiker musste, im Hinblick auf die Quelle und Darstellungsweise des Fuchsins, zu der Idee gelangt sein, dass sich bei seiner Darstellung noch andere Farbstoffe mitbildeten, welche hernach die mit dem Fuchsin erhaltenen rosenrothen Nüancen zum Theil ihrer Schönheit heraubten, ist es doch bereits gelungen, aus ein und demselben Ma-

terial, dem Steinkohlentheer, ja aus ein und demselben Bestandtheil desselben, dem Anilin, einen rosenrothen, violeten, blauen, gelben, grünen und braunen Farbstoff durch verwandte Prozesse darzustellen.

Am meisten unterschied sich die rosenrothe Farbe des gewöhnlichen harzartigen Fuchsins von derjenigen des cristallisierten Fuchsins durch einen etwas gelblichen Ton, welchen man nothwendig von der Gegenwart eines gelben Farbstoffes herleiten musste. Der einzige gelbe Farbstoff aber, der bis dahin aus dem Steinkohlentheer dargestellt wurde, ist die Pikrinsäure. Dass diese sich bei der Darstellung des Fuchsins mitbilden kann, wird keinen Chemiker befremden, sobald er weiss, dass sowohl das Fuchsin als auch die Pikrinsäure Produkte der Oxydation des Anilins sind. Nachgewiesen wurde zwar die Pikrinsäure in dem Fuchsin noch niemals, denn die chemische Trennung der organischen Farbstoffe und namentlich dieser neuen, noch weniger studierten, ist mit den allergrössten Schwierigkeiten verknüpft.

Es lässt sich aber die Pikrinsäure in dem rohen Fuchsin des Handels mittelst der neuen analytischen Methode sehr leicht nachweisen.

Löst man das cristallisierte chemisch reine Fuchsin in Alkohol auf und taucht man ein Filtrierpapier in der alkoholischen Lösung einige Linien weit ein, so saugt das Papier mit der grössten Schnelligkeit die rothe Flüssigkeit in sich auf. Nach wenigen Minuten erblickt man vier Schichten; die oberste farblose Schichte des Filtrierpapieres enthält reinen Alkohol, die anderen drei Schichten bestehen aus drei verschieden stark gefärbten reinen fuchsinrothen Nüancen, vom helleren Rosa durch's Dunkelrosa hindurch bis zum beinahe schwarz aussehenden Dunkelroth, welches letztere die mittlere Schichte bildet. Löst man aber in der Lösung des cristallinischen chemisch reinen Fuchsins auch

nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man mittelst eines Streifens Papier in eben derselben Zeit ein Farbenbild ganz anderen Aussehens. Es bilden sich dreierlei Arten von Schichten: 1) rosenrothe und dunkelroth gefärbte, 2) farblose Schichten und 3) eine schmale schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure man dem Fuchsin beimischt, desto grösser wird die gelbe Pikrinsäure- und desto kleiner die braunroth aussehende Fuchsinschichte.

Ganz so wie ein künstliches Gemisch von Pikrinsäure und chemisch reinem Fuchsin verhalten sich nun auch die verschiedenen rohen ordinären Fuchsinsorten des Handels. Löst man dieselben in Alkohol auf und prüft man sie mit einem Filtrierpapier, so bemerkt man, wie dieselben alle zusammen, die einen mehr, die anderen weniger, ausser der rothen Schichte noch eine gelbe bilden. — Um diese gelbe Schichte so recht hervortreten zu lassen und von gehöriger Intensität der Nüancen zu erhalten, ist es am besten, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentriert anwendet und das Filtrierpapier so lange eingetaucht lässt, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papier abgelagert hat.

Der Unterschied zwischen dem cristallisierten Fuchsin und dem rohen Fuchsin des Handels ist also künftighin nicht nur dahin auszulegen, dass das rohe Fuchsin ausser dem eigentlichen rosenrothen Farbstoffe noch harzartige Substanzen, sondern auch noch einen gelben Farbstoff (Pikrinsäure) enthalte.

Fernere Versuche wurden mit dem vor noch nicht langer Zeit entdeckten und aus dem Steinkohlentheer dargestellten blauen Farbstoff, dem sogenannten Azuline, angestellt. — Wie ich im rohen Fuchsin des Handels einen gelben Farbstoff nachwies, so konnte ich im Azuline einen rosenrothen Farbstoff, wahrscheinlich Fuchsin, nachweisen. Das erhaltene Resultat stimmt vollkommen mit der prakti-

schen Erfahrung der Seidenfärber überein, nach welcher alle mit Azuline gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besitzt, welchen wegzubringen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch die langwierigsten Operationen und auch dann nur theilweise im Stande gewesen sind.

Taucht man in eine alkoholische Lösung des Azulins ein Filtrierpapier ein, so erscheinen bald vier Schichten: eine blaue, eine violette, eine rosenrothe und eine farblose Schichte, welche letztere nur Alkohol enthält. Löst man die rosenrothe Zone für sich in Weingeist auf, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, während die beiden blauen Schichten, in Alkohol gelöst, zwei blaue Flüssigkeiten bilden, in welchen sich Seide viel reiner blau färbt, als in dem gewöhnlichen Azuline des Handels. Durch diese, allerdings unpraktische, Methode lässt sich das Azuline reinigen von seinem violetten Stich, namentlich wenn man die Operation einige Male hinter einander repetiert. Taucht man abwechselnd ein grösseres Stück Filtrierpapier längere Zeit in eine alkoholische Azulinelösung einige Linien weit ein und löst man dann die einzelnen Schichten für sich allein in Alkohol auf, um wiederum in die entstandenen Lösungen ein Filtrierpapier einzutauchen und die verschiedenen Schichten hernach in Alkohol zu lösen u. s. w., so gelangt man endlich dahin, sowohl von der blauen als auch rosenrothen Farbe so viel zu erhalten, dass man damit kleine Seidenstrangen zu färben im Stande ist. Die auf diesen erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth, die blauen Nüancen sind sehr schön blau (ohne violetten Stich).

Ich habe bereits noch eine grössere Reihe von Versuchen, sowohl mit den Lösungen isolirter reiner Farbstoffe, als auch mit gemischten Farbstofflösungen angestellt, und darf ich mit Hinblick auf meine Versuche die Ueberzeugung aussprechen, dass das neue Verfahren, *verbunden mit einer passenden Anwendung ausgewählter charakteristischer Reactio-*

nen auf die, verschiedene Schichten bildenden, Farbstoffe, uns ein Mittel an die Hand geben wird, in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur zusammengesetzter Farbstofflösungen zu gewinnen.

Auch in sanitarischer Hinsicht, mit Bezug auf Verfälschungen der Biere mit Pikrinsäure, der Weine mit den verschiedenen Farbstoffen u. s. w. lässt sich ein Nutzen aus dem neuen Verfahren ziehen, wofür ich später mitzutheilende Beweise habe.

Ueber die Koprolithen des Bonebed.

Von Dr. Flückiger.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Koprolithe des Bonebed aus der seit längerer Zeit bekannten Localität am Ufer der Ergolz bei *Nieder-Schönthal* verdanken wir Herrn *Dr. Flückiger* in Bern folgende Mittheilung, welche der Verfasser in der Schweiz. Zeitschr. f. Pharmacie 1858, No. 11, publicirt hat, und deren Resultate auch hier passend eine Stelle finden. Die geologischen Beziehungen der genannten Schicht sind durch Herrn Rathsh. *P. Merian* [1]), die Details des Profiles, nach den Angaben des Herrn *Gressly*, und ein Theil der Petrefacten von Prof. *Rütimeyer* [2]) besprochen worden.

Die Koprolithen liegen in Menge, an sich schon kleine Schichten bildend, in einer etwa 2 Fuss starken dolomitischen Mergelschicht, welche ihrerseits nach oben und unten von andern Mergelschichten umgeben ist, so dass die Ko-

---

[1]) Verhandl. d. Naturforsch. Ges. in Basel, Heft IV, 1857, p. 581.

[2]) Leonhard u. Bronn, N. Jahrb. f. Mineral. 1857, p. 141.

prolithen recht wohl gegen Auslaugung oder Auflösung geschützt liegen. Sie sind von sehr verschiedener Grösse und Gestalt, im Allgemeinen rundliche dichte homogene Massen von wenigen Linien bis zwei Zollen Durchmesser. Die Farbe wechselt von bräunlichgrau bis glänzend dunkelschwarz, und bald ist die Masse völlig gleichförmig, bald sind kleine Mineralpartikelchen, Schwefelkies, Quarz, Cölestein, Kalkspath eingesprengt. Das specifische Gewicht der einzelnen Stücke ist verschieden; es wurde z. B. 1,17 und 2,50 gefunden. Es folgt hieraus von selbst, dass die Koprolithen Verschiedenheiten auch in der Zusammensetzung darbieten müssen. Sie sind in dem Mergel von abgerundeten Knochenresten, Fischschuppen und Fischzähnen begleitet, zwar in sehr reichlicher Menge vorhanden; doch ist der Mergel immerhin noch vorherrschend. Es kommen in der Koprolithschicht viele bis kopfgrosse harte Knauer vor, in deren unmittelbarer Nähe die organischen Reste vorzugsweise angehäuft zu sein scheinen. Diese sämmtlichen Petrefacten sind sehr bröcklig, erhärten zwar an der Luft bald, bleiben aber immerhin sehr leicht zerreiblich. Es ist desshalb nicht ganz leicht, vollkommen unverletzte Stücke herauszulösen.

Zur Analyse wählte ich eines der dichtesten, ganz tiefschwarzen, von fremden Mineralien freien Stücke. Das Pulver wird durch das Abreiben ziemlich hellgrau: Wasser entzieht ihm Gyps, aber weder Magnesia- noch Alkalisalze. Beim Glühen entsteht ein Verlust von nicht ganz 1 %, der zum Theil von Kohlensäure herrührt. Ein geringer Gehalt an organischen Stoffen gibt sich durch einen äusserst dünnen schwärzlichen Anflug am Platintiegel zu erkennen und kann auch dadurch nachgewiesen werden, dass man die Substanz mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure [1]) er-

[1]) Nach Brunner, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1855, 773.

wärmt. Es entweicht alsdann etwas Kohlensäure (wobei es sich versteht, dass zuvor die als Carbonat vorhandene Kohlensäure entfernt werde). Dieser geringe organische Bestandtheil ist stickstofffrei; denn glüht man mit etwas Natrium, löst in Wasser und fügt Salzsäure und Eisenoxydsalz hinzu, so erhält man kein Berlinerblau.

Die Analyse ergab nun in 100 Theilen:

Glühverlust (Wasser, organische Substanz, etwas Kohlensäure)	0,89
Kohlensaurer Kalk	3,16
Eisenoxyd (mit etwas Thonerde)	8,59
Schwefelsaurer Kalk	8,43
Phosphorsaure Magnesia	5,48
„ Eisenoxyd	16,13
„ Kalk	51,31
In Salzsäure und Schwefelsäure Unlösliches (Quarz)	4,83
Mangan,	nicht unbeträchtliche Spur
	98,82

Alkalien fehlten; die Bestimmung der Kohlensäure geschah direkt, im Fresenius-Will'schen Apparat, mit Salzsäure. Im Uebrigen wurde der in Wolff „Anleitung z. Unters. landwirthschaftl. wichtiger Stoffe", Stuttgart 1857, 20, angegebene Gang befolgt, welcher sich hierzu durchaus eignet.

Zur näheren Untersuchung der Phosphorsäure wurde eine Portion Koprolithen mit Schwefelsäure aufgeschlossen, das Filtrat genau neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es entstand der gewöhnliche gelbe Niederschlag, so dass also die Säure die gewöhnliche dreibasische Modifikation der Phosphorsäure ist, was zu erwarten war, da Boussingault [1]) selbst in plutonischen Gesteinen nicht Pyrophosphate gefunden hat.

[1]) Bischof. Chem. u. physikal. Geologie I, 701.

Fluor ist in unsern Koprolithen nicht nachzuweisen, sofern man die Reaktion mit den von Nickles [1]) empfohlenen Cautelen anstellt.

Bei der offenbaren Verschiedenheit der einzelnen Koprolithen in Beziehung auf Dichtigkeit und Reinheit war zur Gewinnung eines mittleren Resultates eine Bauschanalyse erforderlich, um wenigstens den Durchschnittsgehalt an Phosphorsäure, der uns hier allein interessirt, kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden mit der grössten Sorgfalt die reinsten Stücke in grösserer Menge ausgesucht, etwas abgewaschen, zusammengestossen, gut gemischt und daraus eine Probe von 0,4613 Gramm gezogen. Diese wurde successive dreimal, das heisst bis zu ganz vollständiger Aufschliessung, mit der vier- bis sechsfachen Menge kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen, und die Auflösung mit Magnesialösung gefällt. So wurden im Ganzen 0,2255 pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, entsprechend 0,143 Phosphorsäure oder 30,07 %.

Eine Vergleichung dieser Resultate mit Analysen anderer Koprolithe ist nun schwierig, weil es sich nicht immer entscheiden lässt, ob die untersuchten Fossilien wirklich Koprolithe oder nicht vielleicht Knochenreste waren. Zieht man z. B. etwa ein Dutzend älterer und neuerer Analysen in Betracht [2]), so findet man, dass der Gehalt an Kalkphosphat zwischen 9 und 83 % schwankt, unsere Koprolithen also daran reich zu nennen sind. Magnesiaphosphat enthalten manche gar nicht, andere einige wenige Procente, keine der erwähnten Analysen aber gibt so viel an wie die vorliegende. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk wechselt ausserordentlich; nirgends findet sich aber so we-

---

[1]) Journ. de Chim. et de Pharm. Mai 1857, 334.

[2]) Sie stehen in Bischof l. c. II, 1758. — Liebig, Handwörterbuch, Art. Coprolith. — Liebig und Kopp, Jahresb. 1856, 907.

nig angegeben, wie in unserer Analyse. Es ist dies sehr begreiflich. Phosphorsaures Eisenoxyd fehlt in vielen Koprolithen und findet sich nirgends so reichlich wie hier. Ebenso Gyps, was durch die Natur des Lagergesteins und spätere Infiltration erklärlich wird.

Der Gehalt fossiler Excremente an organischer Substanz muss schon nach der Natur der betreffenden Thiere sehr wechseln, und die Analysen zeigen darin auch grosse Unterschiede. So waren die von Buckland zuerst erkannten, von Hyänen abstammenden frei davon (wie übrigens auch die ihrer heutigen Verwandten), die hier in Frage stehenden, welche nach Professor Rütimeyer Sauriern zuzuschreiben sind, enthalten nur eine Spur organischer Bestandtheile, während Koprolithen aus dem rothen Sandsteine in Böhmen [1]) zu ¾ aus organischer Substanz bestehen, so dass sie an der Lichtflamme schmelzen und brennen.

Fassen wir schliesslich das Resultat dieser Untersuchung zusammen, so ergibt sich, dass die Koprolithen von Nieder-Schönthal an Phosphorsäure reich sind, und dass letztere sich durch Schwefelsäure leicht in lösliche Form überführen lässt. Bei der hohen Bedeutung, welche die heutige rationelle Landwirthschaft künstlichen Düngemitteln zugesteht, konnte es nicht ausbleiben, dass auch reiche Phosphorsäurequellen nutzbar gemacht werden. So der Phosphorit von Amberg [2]), welcher 35,7 % Phosphorsäure enthält, Koprolithen von Rothenburg [3]) in Würtemberg, welche weniger reich an Phosphaten sind, als die von Nieder-Schönthal. Diese letzteren würden sich daher als treffliches Düngemittel verwerthen lassen, wenn es die Lo-

---

[1]) Stanck und Payr in Liebig und Kopp. Jahresb. 1856, 906.

[2]) W. Mayer. Ann. d Chem. u. Pharm. CI, 281.

[3]) Dingler., Polyt. Journ. 142. 320.

kalität zuliesse. Die Koprolithschicht ist aber nur auf kurze Strecke am Ufer der Ergolz blosgelegt und sonst von ausgezeichnetem Kulturland bedeckt, und zudem ist sie daselbst nur wenig mächtig. Möglich, dass sich anderswo im Verlaufe derselben Schicht günstigere Verhältnisse auffinden liessen.

GESCHENKE

an das

naturwissenschaftliche Museum

in den Jahren 1859 und 1860.

---

1. Geldbeiträge.

Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1859	Fr.	300. —
Von l. Museums-Verein, desgl.	„	850. —
Von Hrn. Rathsh. P. Merian zur Verwendung für die Bibliothek	„	300. —
	Fr.	1450. —

Ferner:

Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1860	Fr.	300. —
Von l. Museums-Verein, desgl.	„	850. —
Von Hrn. Rathsh. P. Merian für die Bibliothek	„	300. —
	Fr.	1450. —

2. Für die zoologische Sammlung.

Von Hrn. Stadtrath F. Hagenbach:
Stosszahn eines Narwall.
Sägen vom Sägefisch.
Steinbockhorn.
Grosse Perlmuscheln und andere Muscheln.

Von Hrn. Riggenbach-Stehlin:
Eine Sammlung inländischer Schmetterlinge.

Von einem ungenannten Geber:
20 Stück südamerikanischer Vögel.

Von Hrn. F. VonderMühll-Vischer:
Ein Hase.

Von Hrn. Karl Euler in Bom Valle in Canto Gallo in Brasilien:
Ein Jabiru-Storch.

Von Hrn. Karl Beck in Santa Fé, argentinische Republik:
2 südamerikanische Flamingo.

Von Hrn. Professor J. J. Mieg:
Picus tridactylus in 2 Exemplaren.
Haubenlerche (Alauda cristata) ♂ und ♀.

Von Hrn. Alfred Merian:
Ein schwarzer Storch, bei Basel geschossen.

Von Hrn. W. Rappart in Wabern bei Bern:
32 mikroscopische Präparate in Etuis.
Grosse Exemplare von Vermetus intortus aus dem Mittelmeer, und von Tubipora musica.

Von Hrn. Stud. Med. Zahn in Göttingen:
Straussen-Ei und einige Conchylien v. der Cap-Colonie.

Von Hrn. Wilh. Wackernagel, Sohn, in Jerusalem:
Kopf des Steinbocks vom Sinai (Capra sinaitica).

Von Hrn. Rud. Merian-Iselin:
Schleiereule.

Von Hrn. Oswald-Falkner:

Fasanen-Ente (Dafila acuta) ♂.

Silber-Fasan.

Von Frau Ecklin:

Weibchen eines Pfau.

Von Herren Gebrüder Bischoff:

Calurus resplendens aus Guatemala in 2 Exemplaren.

Von Hrn. Stud. Med. Weber:

Wespen-Bussard (Pernis apivora) ♂.

Von Hrn. Forcart-Respinger:

Platycerus Pennanti aus Neu-Holland.

3. Für die Mineralien- und Petrefacten-Sammlung.

Von Hrn. Lieblin in St. Louis:

Fossile Saurier-Wirbel aus dem Dép. du Jura.

Von Hrn. Dr. Rud. Burckhardt-Burckhardt:

Versteinerte Zähne und Knochen aus der Keuperformation des Kantons Basel.

Von Hrn. Rathsh. Peter Merian:

Versteinerungen aus den Schweizer-Alpen, von Kressenberg und aus der Gegend von Lyon u. s. f.

Desgl. aus Nord-Italien und aus der Gegend v. Berlin.

Geognostisches Relief des Laufenthals von A. Gressly.

Von Hrn. Inspector M. Birmann:

Relief von Palästina.

Von Hrn. Architect F. Frey:

Pygurus Blumenbachii aus dem Steinbruche von Laufen.

Von Hrn. J. J. Handmann, Vater:

Eine Stufe von gediegenem Silber aus Kalifornien.

Von Hrn. Bauführer C. Wartner:

Pflanzen-Versteinerungen aus dem bunten Sandstein von Pfalzburg.

Von Hrn. Geheimerath v. Braun in Gotha:
Trematosaurus Braunii, Capitosaurus, Pleuromoia, aus d. bunten Sandstein von Bernburg im Anhaltischen.
Von Hrn. Dr. F. Goppelsröder:
Bruchstück der obern Kinnlade von Acerotherium incisivum aus der Braunkohle von Schännis, Kanton St. Gallen.
Von Hrn. Dr. Albr. Müller:
Versteinerungen aus der Umgegend von Basel.
Von Hrn. G. Burckhardt-Alioth:
Abdruck einer Fieder-Palme und andere Pflanzen-Abdrücke im Molasse-Sandstein von Dornach-Bruck.

4. Für die physicalische und chemische Sammlung.

Von Hrn. H. Sainte-Claire-Deville in Paris:
1 Kilogr. Natrium, 1 Kilogr. Barytsuperoxyd.
Ein Stängelchen Aluminium
Von Hrn. Dr. Kerner in Frankfurt a. M.:
Eine Reihe von Chinin-Präparaten.
Von Hrn. Stadtrath F. Hagenbach:
Ein Platintiegel und verschiedene chemische Geräthschaften.

5. Für die naturwissenschaftliche Bibliothek.

Von der Société des Sciences naturelles in Neuchatel:
Bulletin II, 3. III. IV. V, 1. 2.
Von der Universität Christiania:
Arndsen, Physikalske Meddedelser.
Hörbye, Observations sur le phénomène d'érosion en Norvège.
— — Forsatte Jagttagelser over de erratiske Phaenomener.
Norman, Quelques observations de morphologie végétale.

Voss, Inversio Vesicae urinariae.

Sars, Bidrag til Kundskaben om Middelhavets Littoral-Fauna. II.

Kjerulf, das Christiania-Silurbecken.

Forhandlingar ved de Skandinaviske Naturforskeres 7de Möde.

Von der Schlesischen Gesellschaft für vaterländ. Kultur.

35r, 36r und 37r Jahresbericht.

Galle, Grundzüge der Schlesischen Klimatologie.

Letzner, die entomolog. Section der Schles. Gesellsch.

Lebert, Klinik des acuten Gelenkrheumatismus.

Von dem Württembergischen naturwissenschaftl. Verein: Jahreshefte XV. XVI.

Von der katholischen Universität in Irland:

Atlantis. No. III. IV.

Von der K. Baierischen Akademie der Wissenschaften in München:

Gelehrte Anzeigen Bd. 46—49. 4°.

Bischoff, über Joh. Müller.

Schönbein, Beitr. zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs.

Vogel, Beiträge zur Beurtheilung der hygrometrischen Methoden.

Harless, Molekuläre Vorgänge in der Nervensubstanz. I. II. III.

Wagner, Andr. Neue Beitr. zur Kenntniss der urweltl. Fauna des lithographischen Schiefers. I.

— — Die fossilen Ueberreste v. nackten Dintenfischen.

Lamont, Untersuchungen über den Erdmagnetismus im westlichen Europa.

— — Untersuchungen üb. d. Erdmagnetismus in Norddeutschland u. s. f.

Almanach für 1859.

Seidel, Untersuchungen über die Lichtstärken der Planeten.

Martius, Erinnerungen an Mitglieder der mathematisch-physical. Classe.

— — Denkrede an Alex. v. Humboldt.

Liebig, Rede 1860.

Müller, Worte zur Feier des Geburtsfestes K. Maximilians II.

Vogel, Zusammensetzung eines Gletscherschlamms vom Hallstätter-See.

Fischer, Beiträge zur Kenntniss der Entomostraceen.

Sitzungsberichte 1860.

Von der allgem. Schweizerischen naturf. Gesellschaft:

Dufour, topographische Karte der Schweiz. Titel und Blatt 11. 14. 19. 24.

Von der Société des Sciences naturelles de Strasbourg:

Mémoires V, 1.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Bern.

Mittheilungen No 408—439.

Von dem zoologisch-mineralogischen Verein in Regensburg:

Correspondenzblatt. XII. XIII.

Abhandlungen. VIII.

Von dem physicalischen Verein in Frankfurt a. M.:

Jahresbericht für 1857—58 und 58—59.

Von der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg:

Bulletin de la Classe physico-mathem. XVII. No. 15—36.

Bulletin de l'Académie. I. II, 1—3.

Mémoires. 6e Série. Sciences naturelles VIII. Sciences mathem. VII.

Mémoires. 7e Série. I. II.

Mém. des Savants étrangers. VIII. IX.

Von der geologischen Reichsanstalt in Wien:

Jahrbuch IX—XI, 1.

Haidinger, Ansprache.

Hörnes, die fossilen Mollusken d. Wiener Tertiärbeckens. II, 1. Bivalven.

Von der Société des Sciences naturelles in Cherbourg:
Mémoires. V. VI.

Von der K. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen:
Nachrichten. 1858 und 59.

Von der Oberhessischen Gesellschaft für Natur und Heilkunde in Giessen:
7r und 8r Bericht.

Von der Académie des Sciences et belles Lettres de Dijon:
Mémoires. 2e Ser. VI. VII.

Von dem geognostisch-montanist. Verein für Steiermark:
8r und 9r Bericht.
v. Pichler, die Umgebung von Turrach.
Rolle, Geologische Untersuchungen in der Gegend zwischen Weitenstein u. s. w.
Zollikofer, Geolog. Verhältnisse von Unter-Steiermark.

Von der physical.-medicin. Gesellschaft in Würzburg:
Verhandlungen. IX. X.
Naturwissenschaftliche Zeitschrift. I, 1.

Von der Chemical Society in London:
Quarterly Journal. XII. XIII, 1. 2.

Von der Akademie der Wissenschaften in Berlin:
Monatsberichte. Juli bis December 1858. 1859.
Uebersicht der Witterung im nördl. Deutschland.

Von dem naturwissenschaftl. Verein für Sachsen und Thüringen in Halle:
Zeitschrift. XII—XIV.

Von dem naturwissensch. Verein d. preussisch. Rheinlande:
Verhandlungen. XIV, 3. XV. XVI.

Von dem Ferdinandeum in Innsbruck:
Zeitschrift. 3te Folge. V. VI. VIII. IX.
48r Bericht.

Von der Société Vaudoise des Sciences naturelles:
Bulletin. No. 44—47.
Réglements.

Von der Smithsonian Institution in Washington:
Smithsonian Contributions to Knowledge. X. XI.
Annual Report for 1857 und for 1858.

Von der Academy of Nat. Sciences in Philadelphia:
Proceedings. 1858. Mai bis Dec. 1859. 1860 Anfang.
Fischer, the Mosaic account of the Creation.

Von dem Verein für Naturkunde zu Pressburg:
Verhandlungen. III, 1. 2.
Fuchs, naturwissenschaftliche Vorträge.
Kornhuber, Beiträge zur Kenntniss der klimat. Verhältnisse Pressburgs.

Von dem naturhistorischen Verein in Augsburg:
12r und 13r Bericht.

Von der naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz:
Abhandlungen. IX. X.

Von der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig:
Abhandlungen. IV. V.
Berichte über die Verhandlungen der mathem.-phys. Classe. 1858. 1859.

Von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens:
Jahresbericht. Neue Folge IV. V.

Von dem zoologisch-botanischen Verein in Wien:
Verhandlungen. VIII. IX.

Von der Société des Naturalistes de Moscou:
Bulletin. 1858, II—IV. 1859. 1860, I.
Nouveaux Mémoires. XI. XII. XIII, 1.

Von dem Mannheimer Verein für Naturkunde:
25r und 26r Jahresbericht.

Von der deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin:
Zeitschrift. X. XI.

Von der Société industrielle in Mülhausen:
Bulletin. No. 146—159.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Bamberg:
4r Bericht.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Emden:
44r und 45r Jahresbericht.
Kleine Schriften. VI. VII.

Von der Gesellschaft der Naturforscher in Neu-Granada:
Estatutos.
Bolletin. 1860.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in Wien:
Sitzungsberichte. XXVII, 2. XXX, 16. 17. XXXI bis XLI, 13—19.
Register zu Band 21—30.
Kreil, Anleitung zu den magnetischen Beobachtungen.
Almanach. IX. X.

Von der Royal Institution in London:
Notices and Proceedings. II und III.

Von der Société de Physique et d'histoire naturelle de Genève:
Mémoires. XV.

Von der naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg i. B.:
Berichte. II, 1. 2.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein des Harzes:
Bericht für 1857 und 1858.

Von der naturhistorischen Gesellschaft zu Hannover:
9r Jahresbericht.

Von dem Britischen Museum in London:
Vollständige Sammlung der von 1850—1859 erschienenen Cataloge der zoologischen Sammlung. 97 Bände und Hefte.

Von der K. Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm:
Öfversigt af Förhandlingar. XV. XVI.
Fregatten Eugenies Resa omkring Jorden. Zoologi III. IV.

Edlund, Meteorologiska Jagttagelser. I.

Lars og Kjerulf, over den glaciale Formation i sydlige Norge.

Von der Zoological Society in London:

Proceedings. XXV, No. 339—346. XXVI und XXVII. XXVIII, 1. 2.

Von dem Verein für Naturkunde des Herzogth. Nassau:

Jahrbücher. XII. XIII.

Kirschbaum, die Athysanus-Arten.

Von der Senckenbergischen naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt a. M.:

Abhandlungen. III, 1.

Von der natuurkundigen Vereeniging in Batavia:

Acta Societatis Indo-Neerlandicae. III. IV.

Natuurkundig Tijdschrift. XIV, 4—6. XV—XVII.

Von der American Association for the advancement of Science:

Proceedings. XII. XIII.

Von dem Staats-Ackerbaurath von Ohio:

12r und 13r Jahresbericht.

Von dem Staate Arkansas:

Owen, Report of a geological Reconnaissance of the Northern Counties of Arkansas.

Von dem Vorsteher der Nordamerik. Coast Survey, Hrn. A. D. Bache:

Report of the Coast Survey for 1857 and for 1858.

Von dem Lyceum of Natural history in New-York:

Annals VII, No. 1—3.

Von der Academy of Science in St. Louis:

Transactions. I, No. 3.

Swallow, Geolog. Report of the country along the line of the SW Branch of the Pacific Railroad.

Von dem Patent Office in Washington:

Report of the Commissioner of Patents for 1857. Agriculture and for 1858 und 1859.

Von der zoologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.:
Weinland, der zoologische Garten. I.

Von der Gesellschaft Pollichia:
16r und 17r Jahresbericht.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam:
Verhandelingen. VII.
Jaarboek for 1858 u. for 1859.
Verslagen en Mededeelingen. VIII. IX. X.
Catalogus van de Boekerij. I, 2.

Von dem naturhist. medicinischen Verein in Heidelberg:
Verhandlungen. II, 1.

Von der Linnean Society in London:
Transactions. XII, 3. 4.
Journal Zoology and Botany. II—IV.
Adress of Th. Bell.

Von der Royal Society in London:
Proceedings. X, No. 37—39.

Von dem Offenbacher Verein für Naturkunde:
1r Bericht.

Von dem R. Istituto Lombardo in Mailand:
Memorie. VII. VIII, 1. 2.
Atti. I. II, 1—3.

Von der Académie des Sciences in Lyon:
Mémoires. Classe des Sciences. VIII. IX.
— — Classe des Lettres. Nouv. Série. VII.

Von der Società Italiana di Scienze naturali in Mailand:
Atti. I. II, 1. 2.

Von der naturforschenden Gesellschaft in St. Gallen:
Bericht 1858—1860.

Von Hrn. Prof. Friedr. Miescher:

Cuvier, le Règne animal accompagé de Planches gravées. Mollusques p. Deshayes. Livr. 1—24.
Arachnides p. Dugès. 1—5.
Crustacés p. Milne-Edwards. 1—16.
Annélides p. Milne-Edwards. 1—3.
Zoophytes p. Milne-Edwards. 1—9.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:

Sartorius v. Waltershausen, Atlas des Aetna. 7. Lief.

Von l. Lesegesellschaft:

421 Bände Reisen, landwirthschaftliche und Schriften verschiedenen Inhalts.

Von Hrn. Rector F. Autenheimer:

Bernoulli, Vademecum des Mechanikers. 10te Auflage unter Mitwirkung von F. Autenheimer.

Von Hrn. Dr. Albr. Müller:

Richers, der Magnetismus.
Deffner, zur Erklärung der Bohnerzgebilde.

Von dem Hrn. Verfasser:

A. Perrey, Documents sur les Tremblements de terre au Pérou. 1858.

Von Hrn. Dr. B. A. Gould:

Defense of Dr. Gould by the Council of the Dudley Observatory.
Gould, Reply to the statement of the Trustees of the Dudley Observatory.

Von dem Hrn. Verfasser:

P. A. Bolley, Beiträge zur Theorie der Färberei.

Von dem Hrn. Verfasser:

T. H. Barker, On the relative value of the Ozonometers.
— — On Cystic Entozoa.
— — Meteorological Observations at Bedford 1858 and 1859.

Von dem Hrn. Verfasser:

R. Lachlan, Uniform system of Meteorological Observations throughout the American Continent.

Von dem Hrn. Verfasser:

K. L. Schwab, die Ostraciden.

Von dem Hrn. Verfasser:

R. Wolf, Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz. II. III.

Von dem Hrn. Verfasser:

M. Paic, Pasigraphie mittels arabischer Zahlzeichen.

Von dem Hrn. Verfasser:

B. Studer, über die natürliche Lage von Bern.

Von den Herren Herausgebern:

Eisenlohr und Volz, Amtlicher Bericht über die 34ste Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. Wislicenus, Theorie der gemischten Typen.

Von Hrn. Alt-Oberschreiber Andr. Laroche:

182 Bände landwirthschaftliche Schriften.

Von dem Hrn. Verfasser:

W. Von der Mark, Chem. Untersuchung der Hermannsbronner Stahl- und Sauerquellen.

Von dem Hrn. Verfasser:

L. Rütimeyer, Untersuchung der Thierreste in den Pfahlbauten der Schweiz.

Von dem Hrn. Verfasser:

A. Quiquerez, Plan des travaux d'exploitation des mines de fer dans la vallée de Delémont.

Von den Herren Herausgebern:

B. Silliman, B. Silliman jr. and J. D. Dana, The American Journal of Science and Arts. XXVI—XXIX.

Von dem Hrn. Herausgeber:

A. Erlenmeyer, Verhandlungen der deutschen Gesellsch. für Psychiatrie zu Wien.

Correspondenzblatt der deutschen Gesellsch. für Psychiatrie. 3r und 5r. Jahrg.

Archiv derselben Gesellschaft. I. 1—4.

Von dem Hrn. Verfasser:

Aug. De la Rive, les Aurores boréales.

Von Hrn. Dr. C. H. Schultz:

C. H. et F. W. Schultz, Commentationes botanicae.

Von dem Hrn. Verfasser:

L. R. v. Fellenberg, Analysen von antiken Bronzen.

Von dem Hrn. Verfasser:

Ed. Hagenbach, über die Bestimmung der Zähigkeit einer Flüssigkeit durch Ausfluss aus Röhren.

Von l. Staatskanzlei:

Desor et Gressly, Etudes geélogiques sur le Jura Neuchatelois.

Von dem Hrn. Verfasser,

P. A. Hansen, Tables de la Lune.

Von dem Hrn. Verfasser:

L. Natani, Materie, Aether und lebendige Kraft.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. A. C. Roeper, der Frieden in der Schöpfung.

Von dem Hrn. Verfasser:

S. Fenicia, Ode sulle Comete.

Von dem Hrn. Verfasser:

Daubrée, Etudes et Expériences sur le Métamorphisme des Roches.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. Uhlmann, Geologisch-archäologische Verhältnisse am Moosseedorfsee.

Von Hrn. Prof. C. F. Schönbein:

Abhandlungen der naturwissensch. technischen Commission bei der K. bayer. Akad. der Wissensch. II.

Gorup-Besancenez, Lehrbuch der Chemie. I.

Brandt, Symbolae ad Polypos hyalochaetides spectantes.

Weltzien, Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen.

Und eine Anzahl kleinerer Schriften.

Von Hrn. Rathsh. P. Merian:

Eine Anzahl Schriften vorzüglich mineralogischen, geologischen und paläontologischen Inhalts.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

DRITTER THEIL. DRITTES HEFT.

BASEL.

SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.

1862.

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. Schönbein

vom Juli 1861 bis April 1862.

I.

Ueber die allotropen Zustände des Sauerstoffes.

Die Annahme dreier verschiedener allotropen Zustände des Sauerstoffes ist eine so ungewöhnliche, dass die thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit derselben nicht genug gehäuft werden können, wesshalb ich im Nachstehenden einige weitere Ergebnisse meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen will, welche nach meinem Dafürhalten so sind, dass sie über diese dreifache Zuständlichkeit keinen Zweifel walten lassen dürften.

Da die beiden von mir angenommenen thätigen und einander entgegengesetzten Modificationen des Sauerstoffes: das Ozon und Antozon in einigen ihrer Eigenschaften einander bis zur Verwechslung sich gleichen, wie z. B. in ihrem Geruch und der Fähigkeit, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen so sei auch zunächst von denjenigen Eigenschaften die Rede, durch welche ⊕ und ⊖ auf das Schärfste von einander sich unterscheiden. Meine frühern Versuche

haben dargethan, dass die Basis der Manganoxidulsalze einzig und allein durch den ozonisirten Sauerstoff (⊖) zum Superoxid unter Abscheidung der Säuren oxidirt werde, woher es kommt, dass trockne oder feuchte z. B. mit Mangansulfat behaftete Papierstreifen in ozonisirter Luft ziemlich rasch sich bräunen und daher als spezifisches Reagens auf ⊖ dienen können.

Bekanntlich nehme ich an, dass das Bariumsuperoxid ein Antozonid = BaO + ⊕ sei und der aus ihm mittelst des ersten Hydrates der Schwefelsäure in der Kälte entbundene Sauerstoff neben O auch noch kleine Mengen von ⊕ enthalte, dessen Anwesenheit der besagte Sauerstoff sowohl seinen ozonartigen Geruch als auch die Fähigkeit verdankt, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und mit HO Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen. Wie lange man nun mangansulfathaltiges Papier der Einwirkung solchen Sauerstoffes aussetzen mag, nie wird dasselbe auch nur spurweise gebräunt werden, welches negative Verhalten allein schon beweist, dass besagter Sauerstoff kein ⊖ enthalte. Es unterscheidet sich jedoch letzterer vom ozonisirten Sauerstoff auch noch durch die positive Eigenschaft, dass Jener das durch Ozon gebräunte Mangansulfatpapier wieder entfärbt. Um sich hievon in einfachster Weise zu überzeugen, verfahre man folgendermassen. Man bräune einen mit Mangansulfatlösung getränkten Papierstreifen in ozonisirter Luft deutlich, aber nicht zu stark und hänge denselben in einem Gefäss auf, in welchem mit Hülfe reinen Vitriolöles aus gleich beschaffenem Bariumsuperoxid Sauerstoff entbunden worden. Nach kürzerem oder längerem Verweilen des Papiers (je nach der Stärke seiner Färbung) in dem Gase wird die Entfärbung desselben mehr oder minder rasch erfolgen und ich will nicht unbemerkt lassen, dass dieses Bleichen wesentlich dadurch beschleunigt wird, dass man den gebräunten Streifen im feuchten Zustande der Einwir-

kung des ⊕-haltigen Gases aussetzt und noch mehr so, wenn das hiezu dienende Wasser durch SO_3 schwach angesäuert ist.

Noch ganz deutlich in der oben angegebenen Weise gebräuntes Papier bleichte ich in wenigen Minuten vollständigst aus und hat man eine mit stark ozonisirter Luft gefüllte Flasche zur Hand, so lässt sich der gleiche Streifen in kurzer Zeit zu wiederholten Malen bräunen und entfärben dadurch, dass man denselben bald in eine Ozonatmosphäre bald in das aus BaO_2 entbundene Sauerstoffgas einführt. Kaum möchte es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das unter den erwähnten Umständen erfolgende Bleichen des gebräunten Papieres auf der Bildung des farblosen Mangansulfates beruht.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der aus BaO_2 entbundene, ozonartig riechende Sauerstoff gegen das Mangansulfat völlig unthätig sich verhält, während der ozonisirte Sauerstoff selbst das an die stärksten Säuren gebundene Manganoxidul rasch in Superoxid verwandelt, welches seinerseits durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffes wieder zu Oxidul reducirt wird. Es sind diess aber offenbar einander genau entgegengesetzte Wirkungen nemlich oxidirende und reducirende, welche unmöglich von einer und eben derselben Sauerstoffmodification hervorgebracht werden können und desshalb auch zu dem Schlusse berechtigen, dass der aus BaO_2 stammende, riechende und thätige Sauerstoff vom Ozon nicht bloss verschieden, sondern Letzterem seiner Wirksamkeit nach geradezu entgegengesetzt d. h. Antozon sei, welche Folgerung ich übrigens schon früher aus einer Anzahl anderartiger Thatsachen gezogen habe.*)

*) Da die französischen Chemiker, wenn sie thätigen Sauerstoff bezeichnen wollen, noch häufig von „Oxigène à l'état naissant" zu

Wir entnehmen ferner aus obigen Angaben, dass die beiden entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten mit Hülfe des mangansulfathaltigen und durch Mangansuperoxid gebräunten Papieres beinahe ebenso leicht von einander sich unterscheiden lassen, als mittelst blauen und gerötheten Lakmuspapieres eine Säure von einem Alkali.

Es gibt indessen noch einige andere Mittel, durch welche der Unterschied zwischen Ozon und Antozon gleich leicht aufgefunden werden kann und zu denselben gehört in erster Linie die Uebermangansäure. Lässt man ein kleines Stück Bimssteines*), getränkt mit der durch SO_3 schwach angesäuerten Lösung der genannten Säure oder ihres Kalisalzes einige Zeit in dem aus BaO entbundenen Sauerstoffe verweilen, so erscheint es völlig entfärbt und setzt man das so gebleichte Bimssteinstück der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes aus, so bräunt sich derselbe in Folge des unter diesen Umständen aus dem schwefelsauren Manganoxidul entstandenen Mangansuperoxidhydrates.

Aehnlich dem Mangansulfat u. s. w. kann auch das basisch essigsaure Bleioxid zur Unterscheidung des Ozons vom Antozon dienen. Meinen Versuchen gemäss wandelt Ersteres das genannte Salz in Bleizucker und Bleisuperoxid um, wesshalb ein mit Bleiessig getränkter Papierstreifen längere Zeit der Einwirkung des ozonisirten Sauerstof-

---

reden pflegen, dieser Ausdruck aber irrthümlichen Vorstellungen über die nächste Ursache der Wirksamkeit dieses Elements Raum gibt und wir nun wissen, dass auch der freie gasförmige Sauerstoff in thätigen Zuständen existiren kann, so dürfte es zeit- und sachgemäss sein, jenseits des Rheines in diesen Fällen einer richtigern Sprachweise sich zu bedienen.

*) Anstatt der Papierstreifen wende ich dieses porose Mineral an, um die reducirende Einwirkung der Cellulose auf die gelöste Uebermangansäure zu vermeiden.

fes ausgesetzt, auf das Tiefste gebräunt wird, wobei indessen noch zu bemerken ist, dass anfänglich die Färbung des Papieres eine gelbe ist, welche von einer mennigeähnlichen, aus Superoxid und Oxid bestehenden Verbindung herrührt, die aber allmählig gänzlich zu PbO_2 oxidirt wird. Diese Wirkung bringt der riechende aus BaO_2 erhaltene Sauerstoff nicht nur nicht hervor, sondern er besitzt umgekehrt das Vermögen das durch PbO_2 gebräunte Papier wieder zu entfärben. Um ein solches Reagenspapier sich zu bereiten, lasse man einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft so lange verweilen, bis er deutlich gelb geworden; man tauche ihn dann in stark verdünnte NO_4-freie Salpetersäure, wodurch er gebräunt wird und bringe denselben hierauf in ein Gefäss, in dem aus BaO_2 Sauerstoff entbunden worden, unter welchen Umständen das Papier bald weiss erscheint, falls es nur schwach gebräunt war. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass auch das Bleisuperoxid durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffes zu Oxid reducirt wird.

Das Ozon verhält sich gegen die gelöste Chromsäure durchaus unthätig, während dieselbe unter geeigneten Umständen durch den aus BaO_2 abgetrennten Sauerstoff zu Chromoxid reducirt wird. Setzt man ein kleines Stück Bimssteines, getränkt mit einer stark verdünnten SO_3-haltigen Chromsäurelösung, die aber das Mineral doch noch deutlich gelb färbt, längere Zeit der Einwirkung des besagten Sauerstoffes aus, in der Weise, dass man dasselbe an einem dünnen Platindraht in einer mit diesem riechenden Gase gefüllten Flasche aufhängt, so verschwindet allmählig die gelbe Färbung des Bimssteines und wird derselbe grün in Folge des unter diesen Umständen gebildeten schwefelsauren Chromoxides.

Was nun die desoxidirenden Wirkungen betrifft, welche der riechende Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes

auf die Superoxide des Manganes und Bleies, wie auch auf die Uebermangan- und Chromsäure hervorbringt, so erklären sie sich nach meinem Dafürhalten einfach in folgender Weise.

Die genannten reducirbaren Sauerstoffverbindungen gehören der Klasse der Ozonide an, d. h. enthalten ⊖ oder sind $=MnO+\ominus$, $PbO+\ominus$, $Mn_2O_2+5\ominus$ und $Cr_2O_3+3\ominus$. Der aus $BaO+\oplus$ mittelst Vitriolöles abgeschiedene Sauerstoff enthält neben O (in Folge der bei der Abscheidung stattfindenden Erhitzung aus ⊕ hervorgegangen) auch noch kleine Mengen von ⊕, und trifft nun dieses freie Antozon mit dem gebundenen ⊖ der genannten Ozonide zusammen, so gleichen sich beide (in äquivalenten Verhältnissen) zu neutralem Sauerstoff oder O aus, welcher als solcher nicht mehr in gebundenem Zustande verbleiben kann, wesshalb den Ozoniden ihr ⊖-Gehalt durch ⊕ eben so gut, als durch eine leicht oxidirbare Substanz entzogen werden kann. Dass die gleichen Ozonide unter geeigneten Umständen auch durch chemisch gebundenes ⊕, d. h. durch die Antozonide $HO+\oplus$, $BaO+\oplus$ u. s. w. unter Entbindung neutralen Sauerstoffes leicht reducirt werden, ist nun eine wohl bekannte Thatsache und ich sollte desshalb denken, es lägen jetzt Thatsachen genug vor, welche beweisen, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe, wie unmöglich es uns dermalen auch noch ist, den nächsten Grund dieser Zweispältigkeit einzusehen.

Schliesslich dürfte noch folgende Angabe am Orte sein. Unlängst habe ich gezeigt, dass das freie Antozon, wie es im Wölsendorfer Flussspath angetroffen wird und auch mittelst Schwefelsäure in kleinen Mengen aus Bariumsuperoxid erhalten werden kann, die Fähigkeit besitze, mit Wasser sofort zu HO_2 sich zu verbinden, ein Verhalten, welches weder dem ozonisirten noch gewöhnlichen Sauerstoff zukommt. Von dieser Verbindbarkeit des Antozones mit Was-

ser kann man sich rasch und einfach in folgender Weise überzeugen, welches Verfahren desshalb auch zu einem Vorlesungsversuche sich eignen dürfte. Man trage in ein etwa 100 cc. fassendes und mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Fläschchen, dessen Boden einige Linien hoch mit dem ersten Hydrate chemisch reiner Schwefelsäure bedeckt ist, etwa ein Gramm reinsten Bariumsuperoxides nach und nach ein, hänge im Gefäss einen mit Wasser getränkten Streifen Filtrirpapieres auf und lasse denselben darin einige Minuten lang verweilen. Unter diesen Umständen wird nun schon so viel HO_2 im benetzten Papier sich gebildet haben, dass es mit Hülfe empfindlicher Reagentien augenfälligst sich nachweisen lässt. Zu diesem Behufe ziehe man besagten Streifen mit einigen Grammen Wassers aus, füge dem Auszug erst einige Tropfen stark verdünnten jodkaliumhaltigen Kleisters, dann einen Tropfen ebenfalls stark verdünnter Eisenvitriollösung zu und man wird finden, dass das Gemeng sich sofort bläut, welche Färbung, meinen frühern Versuchen gemäss, über die Anwesenheit von HO_2 keinen Zweifel übrig lässt. Bei diesem Versuche kann man anstatt des befeuchteten Papieres auch ein reines mit Wasser getränktes Badeschwämmchen anwenden.

II.

Ueber die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege.

Nach vieljährigem vergeblichen Bemühen ist es mir endlich gelungen, auf chemischem Wege den ozonisirten Sauerstoff aus einem Ozonid abzutrennen, ein Erfolg, welcher der Hoffnung Raum geben dürfte, dass wir dahin gelangen werden, diesen merkwürdigen Körper nicht nur reich-

licher als bisher darzustellen, sondern ihn vollkommen rein zu erhalten. Jedenfalls wird aber diese neue Bereitungsweise zu einer genauern Kenntniss der in mancher Beziehung immer noch räthselhaften Natur des Ozons führen, weshalb ich geneigt bin, den gethanen Fund als einen Fortschritt in der Erforschung dieses so schwierigen und für die theoretische Chemie keineswegs unwichtigen Gegenstandes anzusehen.

Die blaurothe Lösung des übermangansauren Kalis in verdünnter Schwefelsäure wird meinen frühern Mittheilungen zufolge durch alle Antozonide, und daher auch durch das Bariumsuperoxid, unter lebhafter Entbindung geruchlosen d. h. gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung schwefelsauren Manganoxidules und Barytes zersetzt.

Anders verhält sich die olivengrüne Lösung des besagten Permanganates in dem ersten Hydrate der Schwefelsäure gegenüber dem Bariumsuperoxide; denn trägt man Letzteres in die erwähnte Lösung ein, so findet zwar auch eine Gasentwickelung statt, es besitzt aber die auftretende Luftart einen äusserst starken Geruch, der demjenigen des Ozones nicht nur sehr ähnlich, sondern ganz und gar gleich ist. Ueberdiess bringt das fragliche Gas auch noch alle übrigen Wirkungen des ozonisirten Sauerstoffes in ausgezeichnetster Weise hervor, wie diess die nachstehenden Angaben zur Genüge zeigen werden.

Ehe ich jedoch die Eigenschaften unseres Gases näher beschreibe, wird es sachdienlich sein, die von mir befolgte Darstellungsart desselben kurz anzugeben. In chemisch reiner Schwefelsäure von 1,85 spezifischem Gewicht löse ich in der Kälte chemisch reines und fein gepulvertes Kalipermanganat so reichlich auf, dass die erhaltene Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit tief olivengrün gefärbt erscheint. Diese Lösung wird in eine Flasche mit doppeltem Halse gebracht, an der man Vorrichtungen anbringt, welche

es gestatten, durch die eine Mündung des Gefässes fein gepulvertes Bariumsuperoxid in die Flüssigkeit nach Belieben einzuführen und durch die andere (mittelst einer eingefügten und gebogenen Röhre) die unter diesen Umständen sich entbindende Luft über Wasser aufzufangen. Das so erhaltene Gas besitzt folgende Eigenschaften.

Physiologische Eigenschaften. Wie schon vorhin bemerkt, riecht das Gas vollkommen gleich dem auf electrischem und Volta'schem Wege oder bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erhaltene Ozon. Dasselbe auch nur in geringen Mengen in die Lungen eingeführt, verursacht sofort eine Art von Engbrüstigkeit, und wiederholt eingeathmet eine Entzündung der Schleimhäute, d. h. Catarrh. Wie ich mir bei meinen ersten Arbeiten über das Ozon durch öfteres Riechen an Gefässen, welche diese Materie in merklichen Mengen enthielten, einen heftigen Husten zuzog, so auch neulich wieder, als ich zum ersten Male das in Rede stehende Gas darstellte. Ich habe noch nicht die nöthige Zeit gefunden, auch an Thieren Versuche damit anzustellen, es lassen aber die weiter unten erwähnten Thatsachen nicht im Mindesten daran zweifeln, dass unser Gas völlig gleich dem Ozon auf den Organismus einwirken werde.

Volta'sche Eigenschaften. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass ein in ozonisirtem Sauerstoffe nur kurze Zeit verweilender Platinstreifen kräftigst negativ polarisirt werde und finde, dass unser Gas die gleiche Volta'sche Wirkung hervorbringe, welche Polarisation, wie die durch das Ozon verursachte, durch mässige Erhitzung des Metallstreifens sofort aufgehoben wird. Unlängst erwähnte ich der Thatsache, dass in Volta'scher Hinsicht das Ozon negativ zum Antozon sich verhalte, und in der gleichen Beziehung steht auch das fragliche Gas zu ⊕.

Chemische Eigenschaften. Man kann das Gas

ganz allgemein als eine äusserst kräftig oxidirende Materie bezeichnen, wie aus den nachstehenden Einzelangaben erhellen wird.

1. Es zerstört schon bei gewöhnlicher Temperatur alle organischen Farbstoffe mit der grössten Energie, so dass es z. B. einen mit Indigo- oder Lakmustinctur gebläueter Papierstreifen rasch bleicht.
2. Bei hinreichend langer Einwirkung auf die feste oder gelöste Pyrogallussäure verbrennt es dieselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser, sie erst durch gefärbte Huminsubstanzen und Kleesäure hindurch führend; woher es kommt, dass ein mit Brenzgallussäurelösung benetzter Papierstreifen in dem Gase sofort sich färbt, bald aber wieder gebleicht wird. Dasselbe wirkt in ähnlicher Weise auf die Gallus- und Gerbgallussäure ein.
3. Es oxidirt rasch und kräftigst das Anilin, wesshalb ein mit dieser farblosen Flüssigkeit benetzter Papierstreifen in dem Gase unverweilt sich tief bräunt, durch gelbroth hindurch gehend. Auch auf das Hämatoxylin wirkt es rasch oxidirend ein, wie daraus erhellt, dass Papierstreifen, getränkt mit der geistigen Lösung dieses Chromogens und beinahe trocken der Einwirkung des Gases ausgesetzt, erst schnell auf das Tiefste sich braunroth färben und dann sich bleichen.
4. Das Gas ist unfähig, mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden, vermag dagegen das Letztere zu Wasser zu reduciren, indem es selbst, wie seinen Geruch, so auch sein oxidirendes Vermögen verliert.
5. Es oxidirt schon in der Kälte das Silber zu Superoxid mit der grössten Schnelligkeit, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass ein polirtes Blech chemisch reinen Silbers selbst bei einer Temperatur von

20° unter Null sofort mit einer schwarzen Hülle von Silbersuperoxid sich überzieht.

6. Es oxidirt das metallische Blei zu Superoxid, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Stäbchen dieses Metalles im Gase braun anläuft, was von PbO_2 herrührt; es ist jedoch erwähnenswerth, dass das Blei ungleich langsamer als das Silber oxidirt wird.
7. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird das Arsen durch unser Gas, ziemlich rasch zu Arsensäure oxidirt, woher es kommt, dass dünne, um eine Glasröhre gelegte Arsenflecken in demselben rasch verschwinden unter Zurücklassung einer farblosen Substanz, welche befeuchtetes Lakmuspapier stark röthet.
8. Es zersetzt augenblicklich die Jodmetalle unter Ausscheidung von Jod und bläut daher augenblicklich den jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste.
9. Es oxidirt die Basis der Manganoxidulsalze zu Superoxid, wesshalb z. B. mangansulfathaltige Papierstreifen in dem Gase rasch sich bräunen.
10. Es oxidirt die Hälfte der Basis des basisch essigsauren Bleioxides anfänglich zu einer Art von Mennige und dann völlig zu Superoxid, wesshalb mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in dem Gase anfänglich gelb und später tief braun werden.
11. Es wandelt rasch eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate um, woher es kommt, dass z. B. durch Schwefelblei gebräunte Papierstreifen in unserem Gase sich schnell ausbleichen.
12. Es verwandelt selbst das feste gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser, wesshalb ein in dem Gas aufgehangener Krystall des gelben Cyanüres allmählig von aussen nach innen roth, alkalisch und nass wird.

13. Mit Kohlenpulver in Berührung gesetzt, verliert das Gas augenblicklich seinen Geruch wie auch alle die oben erwähnten Eigenschaften.
14. Die gleiche Veränderung erleidet das Gas unter dem Einflusse der Wärme, wie daraus abzunehmen, dass es, durch eine enge auf 150° erhitzte Glasröhre strömend, vollkommen geruchlos und aller seiner sonstigen Eigenschaften verlustig austritt.

Vergleicht man die Eigenschaften des in Rede stehenden Gases mit denjenigen des Ozons, so ergibt sich, dass zwischen denselben die vollkommenste Gleichheit besteht, wesshalb ich auch nicht im Geringsten daran zweifle, dass unser Gas seine Eigenschaften dem Ozon verdanke.

Ehe ich weiter gehe, sei es mir gestattet, noch einmal auf das Verhalten des Ozons zu den Manganoxidulsalzen aufmerksam zu machen, deren Basis erwähntermassen durch ⊖ zu Mangansuperoxid oxidirt und desshalb ein mit diesen Salzen behafteter Papierstreifen dadurch rasch gebräunt wird. Es ist diese Oxidationswirkung eine so scharf kennzeichnende Eigenschaft des Ozons, dass es dadurch mit vollkommenster Sicherheit nicht nur vom Antozon und gewöhnlichen Sauerstoffe, sondern auch von solchen Substanzen unterschieden werden kann, welche viele andern Ozonwirkungen hervorbringen, wie z. B. das Chlor, Brom, die Untersalpetersäure u. s. w. diess thun; wesshalb mangansulfathaltiges Papier, wenn auch nicht als das empfindlichste, doch als das sicherste und charakteristischste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff bezeichnet werden darf. Und wie aus obigen Angaben erhellt, bräunt unser Gas das besagte Reagenspapier ziemlich rasch, welche Thatsache daher allein schon beweist, dass dasselbe ozonhaltig sei.

Die meisten der oben erwähnten Reactionen des Gases lassen sich in einfachster Weise hervorbringen und daher auch bei Vorlesungen ganz bequem zeigen. Man bedecke

den Boden eines Fläschchens, das nicht grösser als ein Däumling zu sein braucht, einige Linien hoch mit dem ersten Hydrate der Schwefelsäure, führe in dasselbe so viel gepulvertes Kalipermanganat ein, bis die Flüssigkeit tief olivengrün erscheint und streue nun eine kleine Prise fein gepulverten Bariumsuperoxides in die Salzlösung ein. Unter diesen Umständen wird sofort der so charakteristische Ozongeruch der Nase bemerklich werden, und führt man in das Fläschchen einen feuchten mangansulfathaltigen Papierstreifen ein, so bräunt sich derselbe deutlich in kurzer Zeit, und kaum ist nöthig beizufügen, dass befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Hieraus ersieht man, dass schon mit einer winzigen Menge von Material einige der schlagendsten Versuche über die chemische Darstellung des Ozons in kürzester Zeit sich ausführen lassen.

Wenn nun auch die voranstehenden Angaben es ausser Zweifel stellen, dass das aus der grünen Lösung des Kalipermanganates in Vitriolöl mittelst BaO_2 entbundene Gas ⊖ enthält, so ist es doch kein reines Ozon, sondern ein Gemeng desselben mit neutralem Sauerstoff. Mir vorbehaltend, späterhin das Verhältniss genauer anzugeben, in welchem O und ⊖ in diesem Gemeng auftreten, will ich vorläufig nur so viel bemerken, dass dasselbe trotz seines starken Ozongeruches und oxidirenden Vermögens nur zum kleinern Theile vom Silber oder gelösten Jodkalium aufgenommen wird und das rückständige und geruchlos gewordene Gas wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält, was beweist, dass nur ein kleiner Bruchtheil des besagten Gemenges aus Ozon besteht.

Es ist zwar schon im Eingange dieser Mittheilung bemerkt worden, dass nur mit Hülfe des Bariumsuperoxides aus der Lösung des Kalipermanganates in conzentrirter Schwefelsäure Ozon entwickelt werden könne, ich muss aber

noch einmal auf diese Thatsache zurückkommen und noch einige andere Umstände besprechen, welche auf die chemische Darstellung des Ozons Bezug haben.

Zunächst sei bemerkt, dass bei der Auflösung des Kalipermanganates in kaltem Vitriolöl keine Gasentwickelung wahrgenommen wird und es den Anschein hat, als ob diese Säure bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf das Salz ausübe. Dem ist jedoch nicht ganz so, wie daraus erhellt, dass ein weisser Papierstreifen, in einiger Entfernung über der besagten Lösung aufgehangen, sich erst nach und nach röthet und dann bräunt. Wird der Boden eines etwa 6″ hohen und 2″ weiten Glascylinders mit der gleichen Lösung bedeckt, so bemerkt man nach einiger Zeit an den obern Wandungen des Gefässes einen gefärbten Anflug, der mit der Zeit immer stärker wird, so dass die höhern Stellen des Cylinders sich verdunkeln. Zu gleicher Zeit lässt sich ein schwacher eigenthümlicher Geruch wahrnehmen, der jedoch von demjenigen des Ozons verschieden ist, und hängt man in dem Gefäss einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapieres auf, so bläut sich derselbe allmählig auf das Tiefste. Was nun den besagten Anflug betrifft, so ist derselbe anfänglich roth und mit der gleichen Farbe in Wasser löslich; er wird jedoch nach und nach braun und unlöslich, sich nun wie Mangansuperoxid verhaltend. Bemerken will ich noch, dass die Lösung des Kalipermanganates in verdünnterer Schwefelsäure, welche roth anstatt grün ist, weder riecht, noch den darüber aufgehangenen Jodkaliumkleister bläut, noch auch den erwähnten Anflug erzeugt.

Aus diesen Angaben erhellt, dass die conzentrirte Schwefelsäure aus dem Kalipermanganat kleine Mengen einer oxidirenden manganhaltigen Materie schon bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmig entbindet, und es fragt sich nun, was diese Materie sei. Da das bei meinen Versuchen

angewendete Kalipermanganat und Schwefelsäurehydrat chemisch rein waren und darin namentlich keine Spur von Chlor sich nachweisen liess, so kann die fragliche Materie auch nicht das flüchtige (Dumas'sche) Manganchlorid sein, welches allerdings Wirkungen ähnlich den beschriebenen hervorbringt und auch durch Vitriolöl aus dem mit alkalischen Chlormetallen verunreinigten Kalipermanganat entbunden wird.

Zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen wird man wohl annehmen müssen, dass die Uebermangansäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Grad von Flüchtigkeit besitze und sie es sei, welche aus der grünen Lösung (die man als ein Gemeng von freier Mn_2O_7 und doppelt schwefelsaurem Kali in Vitriolöl ansehen darf) langsam verdampfend den beschriebenen Anflug bilde, anfänglich als Uebermangansäure bestehend, später aber in Superoxid und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallend. Der schwache eigenthümliche Geruch, welcher sich aus der grünen Lösung entwickelt, wie auch die Bläuung des über ihr hängenden Jodkaliumkleisters würde selbstverständlich ebenfalls von dampfförmiger Uebermangansäure herrühren.

Es ist bereits erwähnt worden, dass beim Zusammentreffen des Bariumsuperoxides mit der Lösung des Kalipermanganates in verdünnter Schwefelsäure gewöhnlicher Sauerstoff entbunden werde, der auch keine Spur von Ozon und Antozon enthält, wie schon die Geruchlosigkeit des Gases und die Unfähigkeit desselben, den Jodkaliumkleister zu bläuen, diess zur Genüge beweist.

Wie geschieht es nun aber, dass bei Anwendung der Lösung des gleichen Salzes in conzentrirter Schwefelsäure neben dem gewöhnlichen auch noch ozonisirter Sauerstoff und zwar in merklichen Mengen zum Vorschein kommt, oder die Frage anders gestellt, warum neutralisirt in dem letztern Falle das ⊕ des Bariumsuperoxides das ⊖ der Ueber-

mangansäure nicht eben so vollständig, als diess im Erstern geschieht? Wenn es mir dermalen auch noch unmöglich ist, diese Frage genügend zu beantworten, so kann ich doch nicht umhin, hier einige Bemerkungen zu machen, welche vielleicht zum Verständniss der noch unbegriffenen Thatsache Einiges beitragen könnten.

Zunächst will ich daran erinnern, dass das Kalipermanganat nur dann mit grüner Farbe in der Schwefelsäure sich löst, wenn der Wassergehalt derselben eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Ist diess der Fall, so zeigt die Lösung eine braune oder rothe Färbung, woher es kommt, dass bei allmähligem Wasserzusatz die Farbe der Lösung des Salzes in Vitriolöl sich verändert und von grün erst in braun und bei weiterer Verdünnung in roth übergeht. Merkwürdig ist nun die Thatsache, dass das Bariumsuperoxid aus der sauren Lösung nur so lange Ozon zu entbinden vermag, als diese noch grün gefärbt ist, aber keine Spur mehr, sobald dieselbe entweder braun oder roth gefärbt erscheint.*)

*) Vielleicht wäre es so schwer nicht, die oben gestellte Frage zu beantworten, wüssten wir, warum das übermangansaure Kali in concentrirter Schwefelsäure mit grüner, in der verdünntern Säure mit brauner oder rother Farbe sich löst, da ohne Zweifel dieser Farbenunterschied auch einen chemischen Grund hat und irgendwie mit der Thatsache zusammenhängt, dass wir in dem einen Falle Ozon, im andern aber keines erhalten. Die optischen und chemischen Eigenschaften eines Körpers sind sicherlich auf eine ganz andere Weise unter einander verknüpft, als etwa der Inhalt zufällig neben einander aufgeklebter Maueranschläge, und man wird wohl nicht stark in der Annahme irren, dass die einen Eigenschaften nur ein veränderter Ausdruck oder eine Folge der andern seien. Noch ist uns aber der zwischen dem optischen und chemischen Verhalten der Stoffe bestehende Zusammenhang ein um und um versiegeltes Buch, wesshalb uns derselbe als eine Zufälligkeit erscheint; es kommt jedoch sicherlich die Zeit, wo die Einsicht in den Zusammenhang beider Arten von Eigen-

Vor allem scheint mir gewiss zu sein, dass das unter den erwähnten Umständen zum Vorschein kommende Ozon aus der Uebermangansäure stammt, welche ich der schon anderwärts von mir angegebenen Gründe halber zu der Gruppe der Ozonide zählen muss, während das Bariumsuperoxid ein Antozonid ist. Nimmt man nun an, die besagte Säure sei zunächst aus zwei Aequivalenten Manganoxidules und fünf Aequivalenten ozonisirten Sauerstoffes zusammengesetzt, so ist es denkbar, dass die chemische Vergesellschaftung dieser beiden Materien (Andere würden vielleicht das Wort „Atomcomplexe" gebrauchen, um damit meine Ansicht auszudrücken) schon dadurch aufgehoben werden könnte, dass nur ein Theil des ozonisirten Sauerstoffes der Uebermangansäure durch das ⊕ des Bariumsuperoxides zu O neutralisirt würde und der Rest von ⊖ unverändert in Freiheit gesetzt würde.

Die Thatsache, dass beim Zusammentreffen von BaO_2 mit der grünen Permanganatlösung neben ⊖ auch O und zwar letzteres in vorwaltender Menge entbunden wird, zeigt augenscheinlich, dass auch unter diesen Umständen die entgegengesetzt thätigen Sauerstoffantheile des in Wechselwirkung tretenden Ozonides und Antozonides dem grössern Theile nach zu neutralem Sauerstoff sich ausgleichen oder die Uebermangansäure und das Bariumsuperoxid unter Entbindung von O sich gegenseitig desoxidiren. Welchem Umstande soll man es aber beimessen, dass in dem einen Falle nur eine theilweise, im andern Falle dagegen die vollständigste Neutralisation des ozonisirten Sauerstoffes der Uebermangansäure bewerkstelliget wird? Möglicher Weise könnte

---

schaften das emsigst angestrebte Ziel chemisch-physikalischer Forschungen sein und man auf dieses Verständniss wenigstens eben so grossen Werth legen wird, als heutigen Tages auf die Ermittelung der Zusammensetzungsformel einer chemischen Verbindung.

die vollständige Neutralisation des besagten ⊖ durch eine einfache physikalische Ursache verhindert und eben dadurch das Auftreten von Ozon bedingt werden. Die Lösung des Kalipermanganates in Vitriolöl ist ungleich zäher, als diejenige des gleichen Salzes in der verdünntern Säure; es muss daher in der grünen Lösung die Beweglichkeit der Massentheile der darin auf einander wirkenden Materien geringer sein, als es diejenige der gleichen Theile in der rothen Lösung ist, wesshalb auch der Ausgleichung des in dem Ozonid und Antozonid vorhandenen ⊖ und ⊕ die zähere Flüssigkeit einen Widerstand entgegensetzt, grösser als derjenige ist, welchen die dünnflüssigere oder rothe Lösung zu leisten vermag. Ich wiederhole jedoch, dass ich weit entfernt bin, die geäusserte Ansicht für mehr als eine Möglichkeit zu halten; denn gar wohl kann es sein, dass das Auftreten von Ozon unter den oben erwähnten Umständen auf einer Ursache beruht, von der wir bis jetzt noch gar keine Ahnung haben.

Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass bei der Einwirkung des Bariumsuperoxides auf die grüne Permanganatlösung anfänglich nicht schwefelsaures Manganoxidul, sondern Oxidsulfat entsteht, welches durch weiteres BaO_2 zu Oxidulsalz reducirt wird. Löst man nicht mehr Kalipermanganat in Vitriolöl auf, als nöthig ist, diese Flüssigkeit mässig stark zu grünen, und führt man in dieselbe BaO_2 ein, so wird sie bald geröthet, welche Färbung von schwefelsaurem Manganoxid herrührt und bei erneuertem Zufügen von BaO_2 verschwindet in Folge der eingetretenen Reduction des Oxides zu Oxidul.

Bemerkung zu 8, Seite 308. Das chemisch reine Anilin, wie ich ein solches der Güte des Herrn Dr. Bulacher verdanke, verhält sich gegen O völlig gleichgültig und bräunt sich daher auch bei längerem Stehen an der Luft nicht im Mindesten.

III.

Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes.

Worauf auch immer die allotropen Zustände eines einfachen Stoffes beruhen mögen, gewiss ist, dass die Ueberführung derselben in einander einen in theoretischer Hinsicht äusserst wichtigen Gegenstand chemischer Forschung bildet, und bei der hohen Bedeutung des Sauerstoffes für die gesammte Chemie sind sicherlich die allotropen Veränderungen, welche dieser elementare Körper unter gewissen Umständen erleidet, noch von einem ganz besondern Interesse, wesshalb ich mir auch erlauben will, diesen Gegenstand in dem nachstehenden Aufsatz etwas einlässlich zu behandeln.

Dass das freie Ozon und Antozon schon bei mässiger Erhitzung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt werden, darf ich als bekannt voraussetzen, und eng hiemit verknüpft scheint mir die Thatsache zu sein, dass auch die Ozonide und Antozonide unter dem Einflusse der Wärme ihren thätigen Sauerstoff verlieren, welcher Sauerstoff aber nicht als ⊖ oder ⊕, sondern als O von diesen Verbindungen sich abtrennt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der nächste Grund einer solchen Zersetzung in der durch die Wärme bewerkstelligten Ueberführung des gebundenen ⊕ oder ⊖ in O liege und Letzteres sich ausscheide, weil es, gleichsam etwas Anderes geworden, in seinem frühern Verbindungszustande nicht mehr verbleiben kann. Da nach meiner Annahme das Silbersuperoxid $= Ag⊖_2$ ist und aus irgend einem Grund es kein AgO_2 gibt, so muss jene Verbindung zerlegt werden, sobald deren ⊖ durch die Wärme oder irgendwie sonst in O verwandelt ist, und kann auch Ag nie durch O als solches zu $Ag⊖_2$ oxidirt werden, wohl aber, wie die Erfahrung lehrt, sehr leicht durch ⊖.

Gleich der Wärme besitzt auch die Kohle das Vermögen, schon in der Kälte das freie Ozon und Antozon in neutralen Sauerstoff überzuführen, ohne selbst oxidirt zu werden, und unter geeigneten Umständen vermag die gleiche Kohle auch Ozonide und Antozonide zu zersetzen, ohne dabei eine Oxidation zu erleiden.

Von der wässrigen Uebermangansäure ist bekannt, dass sie bei der Berührung mit Kohle entfärbt, d. h. zerlegt wird, und meine Versuche zeigen, dass beim Schütteln der SO_3-haltigen Säurelösung mit Kohlenpulver ziemlich rasch schwefelsaures Manganoxidul gebildet wird. Reinstes Bleisuperoxid mit stark verdünnter NO_4-freier Salpetersäure und reinster gepulverter Kohle behandelt, wird allmählig zum basischen Oxide reducirt, welches mit der vorhandenen Säure zu Nitrat sich verbindet. Auch führt die Kohle die gelösten Eisenoxid- in Oxidulsalze, die Hypochlorite in Chlormetalle über u. s. w., ohne sich dabei zu oxidiren. Wie man sieht, gehören diese durch die Kohle reducirbaren Sauerstoffverbindungen der Gruppe der Ozonide an. Vom Wasserstoffsuperoxide, dem Vorbilde der Antozonide, wissen wir, dass es ebenfalls unter dem Berührungseinflusse der Kohle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerfällt, ohne dass dieselbe dabei im Mindesten oxidirt würde.

Zu den merkwürdigsten Zustandsveränderungen des Sauerstoffes gehört sicherlich diejenige, welche ich chemische Depolarisation genannt habe und die darin besteht, dass unter geeigneten Umständen $\oplus$ und $\ominus$ schon bei gewöhnlicher Temperatur zu O sich ausgleichen, auf welchem Vorgange eben die in einem der voranstehenden Abschnitte dieser Mittheilung beschriebenen Desoxidationen der Superoxide des Mangans und Bleies, der Uebermangan- und Chromsäure durch das aus BaO_2 entbundene freie $\oplus$ beruhen, wie auch die reducirenden Wirkungen, welche die Ozonide und Antozonide gegenseitig auf einander hervorbringen.

Dass umgekehrt aus O gleichzeitig ⊕ und ⊖ hervorgehen können, zeigen die langsamen Oxidationen, welche viele Materien unorganischer und organischer Natur bei Anwesenheit von Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff erleiden und von denen uns die unter diesen Umständen erfolgende langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild liefert. Ich habe diese gedoppelte Zustandsveränderung des neutralen Sauerstoffes mit dem Worte „chemische Polarisation" bezeichnet.

Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet auch diejenige Zustandsveränderung des Sauerstoffes dar, die in der Umkehr des Antozons in Ozon besteht und von sehr verschiedenen Materien bewerkstelliget wird, in welcher Hinsicht das Verhalten des basisch-essigsauren Bleioxides zum Wasserstoffsuperoxid ein äusserst lehrreiches Beispiel liefert.

Lässt man einen oder zwei Tropfen Bleiessigs in einige Gramme nicht allzu verdünnten HO_2 fallen, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der Bleisuperoxid ist und findet im ersten Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten noch keine Gasentbindung statt. Kaum ist aber PbO_2 gebildet, so beginnt dasselbe in bekannter Weise auf das noch vorhandene Wasserstoffsuperoxid zurück zu wirken: es entwickelt sich lebhaft gewöhnliches Sauerstoffgas und wird das gebildete Bleisuperoxid wieder zu basischem Oxide reducirt, woher es kommt, dass der braune Niederschlag erst gelb und später völlig weiss wird, vorausgesetzt, es sei noch die zu dieser Reduction nöthige Menge von HO_2 vorhanden. Hiemit hängt auch ohne Zweifel die weitere Thatsache zusammen, dass die HO_2-haltige Guajaktinctur wie auch das nicht allzu verdünnte farblose Gemisch von Wasserstoffsuperoxid und Jodkaliumkleister durch einige Tropfen Bleiessigs bald gebläut wird.

Diese Thatsachen, glaube ich, berechtigen zu dem

Schlusse, dass das basisch-essigsaure Bleioxid das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides in ⊖ umkehre, und zeigen überdiess, dass in dem vorliegenden Falle nach einander mehrere Zustandsveränderungen des Sauerstoffes stattfinden: erst wird das ⊕ eines Theiles von HO_2 in ⊖ übergeführt und auf einen Theil der Basis des Salzes geworfen, um PbO + ⊖ zu bilden, und dann gleicht sich dieses gebundene ⊖ mit dem ⊕ eines andern Theiles von HO_2 zu O aus. Es beruhen somit die beim Zusammentreffen des Bleiessigs mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid Platz greifenden Vorgänge auf einer zweimaligen Zustandsveränderung, welche das in HO_2 enthaltene ⊕ unter diesen Umständen erleidet.

Vom Platin wissen wir längst, dass es in eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoffe stehe und auf die chemische Wirksamkeit dieses Körpers einen grossen Einfluss ausübe. Meine eigenen Versuche haben gezeigt, dass das besagte Metall dem mit ihm in Berührung stehenden Wasserstoffsuperoxid die Wirksamkeit eines Ozonides ertheilt. HO_2 verhält sich bekanntlich gegen die Guajaktinctur völlig gleichgültig, d. h. lässt sie ungefärbt, während die gleiche Harzlösung von den Ozoniden, z. B. der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxid u. s. w. augenblicklich tief gebläut wird.

Aus der Thatsache, dass kleine Mengen Platinmohres in die HO_2-haltige Guajaktinctur eingeführt, sofort eine Bläuung dieser Flüssigkeit verursachen, erhellt augenscheinlich, dass unter dem Berührungseinflusse des Metalles das antozonidische Wasserstoffsuperoxid gerade so wirkt wie die ozonidische Uebermangansäure, das Bleisuperoxid u. s. w., welches Verhalten mir die stattgefundene Umkehr des in HO_2 enthaltenen ⊕ in ⊖ zu beweisen scheint. Ich bin geneigt, eine gleiche Folgerung aus der Thatsache zu ziehen, dass die gelösten Nitrite, welche meinen Beobachtungen

gemäss nur durch ⊖ zu Nitraten sich oxidiren lassen und daher auch gegen das Wasserstoffsuperoxid gleichgültig sich verhalten, von Letzterem bei Anwesenheit zertheilten Platins in salpetersaure Salze verwandelt werden können.

Ich habe vor einiger Zeit schon die Fähigkeit dieses Metalles, HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zu zerlegen, auf den allotropisirenden Einfluss zurück zu führen gesucht, welchen dasselbe auf das ⊕ des besagten Superoxides ausübt und halte dafür, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zersetzung dieser Verbindung die gleiche nächste Ursache habe, durch welche die Zerlegung von HO_2 mittelst des Bleiessigs bewirkt wird. Das genannte Metall wie das Bleisalz führen das ⊕ eines Theiles von HO_2 in ⊖ über, welches sofort auf das ⊕ des benachbarten und noch unzersetzten Wasserstoffsuperoxides neutralisirend zurück wirkt, in Folge dessen Letzteres zerlegt und unthätiger Sauerstoff entbunden wird. Der Unterschied zwischen dem Platin und dem Bleiessig besteht in dem vorliegenden Falle nur darin, dass das Metall vorher keine eigentliche chemische Verbindung mit dem aus ⊕ entstandenen ⊖ eingeht, sondern Letzteres sofort mit dem ⊕ des benachbarten HO_2 zu O sich ausgleicht, während die Hälfte der Basis des Bleisalzes erst in ein ozonidisches Superoxid (PbO + ⊖) sich verwandelt, welches dann durch das noch vorhandene Antozonid (HO + ⊕) zu PbO reducirt wird.

Die Erfahrung lehrt, dass nicht nur das an Wasser, sondern selbst an die stärksten Mineralsäuren gebundene Eisenoxidul durch das Wasserstoffsuperoxid scheinbar eben so rasch als durch freies ⊖ oder die Ozonide in Eisenoxid übergeführt wird. Dass der dritte Theil des Sauerstoffgehaltes dieses Oxides im ⊖-Zustande sich befinde oder Letzteres Fe_2O_2 + ⊖ sei, beweisen schon die vielfachen oxidirenden Wirkungen der gelösten Eisenoxidsalze: die Bläuung

der Guajaktinctur, Zerstörung der Indigolösung, Oxidation selbst des Silbers, Ausscheidung des Jodes aus Jodkalium, namentlich aber die Thatsache, dass aus dem braunen Gemisch einer Eisenoxidsalz- und Kaliumeisencyanidlösung das Wasserstoffsuperoxid Berlinerblau niederschlägt unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen das Eisenoxidsalz zu Oxidulsalz reducirt wird, welche Desoxidation auf der Ausgleichung des im Eisenoxid enthaltenen $\ominus$ mit dem $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides zu O beruhet.

Als weitere Beweise für die Richtigkeit der Annahme, dass das Eisenoxidul das $\oplus$ von HO_2 in $\ominus$ umkehre, betrachte ich auch folgende Thatsachen. Die HO_2-haltige Guajaktinctur wird beim Zufügen kleinster Mengen eines gelösten Eisenoxidulsalzes augenblicklich auf das Tiefste gebläut, die HO_2-haltige Indigotinctur unter Mitwirkung der gleichen Salzlösung rasch entfärbt. Ferner ist nach meinen Beobachtungen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid ohne Wirkung auf den Jodkaliumkleister: setzt man aber diesem Gemeng einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so tritt sofort die tiefste Bläuung ein, gerade so, als ob man auf den jodkaliumhaltigen Kleister freies Ozon oder ein Ozonid: Uebermangansäure, Hypochlorit u. s. w. hätte einwirken lassen.

Gegen das an Säuren gebundene Manganoxidul verhält sich das Wasserstoffsuperoxid vollkommen wirkungslos, während das Manganoxidulhydrat selbst von dem verdünntesten HO_2 unverweilt in Mangansuperoxid übergeführt wird,*) welches bekanntlich ein Ozonid $= MnO + \ominus$ ist.

---

*) Dieses Verhalten des Wasserstoffsuperoxides macht dasselbe zu einem höchst empfindlichen Reagens auf Manganoxidulsalze. Enthält z. B. Wasser nur $^1/_{300000}$ krystallisirten Manganoxidulsulfates, so wird diese Flüssigkeit, wenn erst mit einigem HO_2 versetzt und dann

Es wird somit auch unter diesen Umständen das ⊕ von HO_2 in ⊖ verwandelt, woher es kommt, dass unmittelbar nach der Bildung dieses Ozonides dasselbe schon für sich allein auf das noch vorhandene HO + ⊕ zersetzend einwirkt und bei Anwesenheit von SO_3 u. s. w. sofort zu Oxidul reducirt wird. Ich will hier noch die Thatsache in Erinnerung bringen, dass das freie Ozon nicht blos das an Wasser, sondern auch an die stärksten Mineralsäuren gebundene Manganoxidul in Superoxid verwandelt, und auch nicht unerwähnt lassen, dass die gelösten Blutkörperchen die HO_2-haltige Guajaktinctur und den mit dem verdünnten Wasserstoffsuperoxid vermischten Jodkaliumkleister, wenn auch mit geringerer Energie, doch ähnlich den Eisenoxidulsalzlösungen bläuen, woraus ich schliesse, dass auch die Blutkörperchen ⊕ in ⊖ umzukehren vermögen.

Es kommt jedoch dem Platin, dem Eisenoxidul und seinen Salzen wie auch dem Manganoxidulhydrat das Vermögen zu, nicht blos ⊕ sondern auch O in ⊖ überzuführen.

Was das Platin betrifft, so ist wohl bekannt, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Metalles der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxidationswirkungen hervorbringt, welche denen des Ozones oder der Ozonide gleich sind, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur oder des SO_3-haltigen Jodkaliumkleisters u. s. w. Vom Eisenoxidul, sei es an Wasser oder Säuren gebunden, wissen wir, dass es in Berührung mit O allmählig in F_2O_2 + ⊖ übergeht, wie auch das Manganoxidulhydrat ein gleiches Verhalten zeigt, das bekanntlich durch O nach und nach zu Oxid = Mn_2O_2 + ⊖ oxidirt wird. Unter allen Sub-

---

mit einem Tropfen Kalilösung vermischt, noch eine deutlich wahrnehmbare bräunliche Färbung annehmen, welche unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit von HO_2 nicht mehr zum Vorschein kommt.

stanzen jedoch, welche O in ⊖ überzuführen vermögen, ist sicherlich das Stikoxid die wirksamste, wie daraus hervorgeht, dass dieses Gas mit O augenblicklich Untersalpetersäure erzeugt, welche wohl als $NO_2 + {}_2\ominus$ betrachtet werden darf, aus Gründen, die von mir schon anderwärts geltend gemacht worden sind.

Manche Materien, welche in der Kälte keinen allotropisirenden Einfluss auf O ausüben, thun diess bei höherer Temperatur und verwandeln dasselbe in ⊕ oder ⊖, wodurch sie selbst entweder Antozonide oder Ozonide werden. Zu den Materien der ersten Art gehören die Oxide der meisten alkalischen Metalle: des Kaliums, Natriums, Bariums s. u. w., welche gehörig in O erhitzt, zu antozonidischen Superoxiden oxidirt werden. Unter ähnlichen Umständen geht das Bleioxid in Mennige über, eine aus PbO und $PbO + \ominus$ bestehende Verbindung, aus welcher bekanntlich das Oxid mittelst Salpetersäure leicht entfernt werden kann. Zu den theoretisch wichtigsten, den Sauerstoff betreffenden Fragen gehört sicherlich die, ob eine der Aufnahme dieses Elementes fähige Materie mit ihm in jedem seiner drei Zustände chemisch sich verbinden könne oder nur mit einer bestimmter Modification desselben. Ich halte es schon an und für sich für wahrscheinlich, dass zur Oxidation der gleichen Materie auch immer eine und eben dieselbe Sauerstoffart erforderlich sei und von mehrern Substanzen glaube ich bereits nachgewiesen zu haben, dass sie nur von ⊖ oxidirt werden. Zu diesen gehört unter den unorganischen Körpern das Silber, welches nach meinen Beobachtungen schon in der Kälte rasch zu Superoxid sich verbindet und ebenso das an Mineralsäure gebundene Manganoxidul, welches erwähntermassen durch ⊖ leicht in Superoxid verwandelt wird. Auch müssen die Nitrite zu den nur durch ⊖ oxidirbaren Materien gerechnet werden, wie diess meine neuern Versuche gezeigt haben. Die Pyrogallussäure wird

von freiem und gebundenem ⊖ raschoxidirt, während gegen dieselbe die Antozonide z. B. HO_2 unthätig sich verhalten und ebenso ⊕ und O, falls die Säure fest ist, welche nach meinem Versuche auch in diesem Zustand von ⊖ kräftigst angegriffen wird. Ein gleiches Verhalten zeigt das Indigoweiss, welches durch freies ⊖ und die Ozonide augenblicklich, nicht aber durch HO_2 oder O im wasserfreien Zustande zu Indigoblau oxidirt wird. Den Grund, wesshalb das an ein Alkali gebundene und in Wasser gelöste Indigoweiss oder die gleich beumständete Pyrogallussäure scheinbar durch O so rasch sich oxidirt, beruht, wie ich diess anderwärts zu zeigen gesucht habe, auf der unter diesen Umständen erfolgenden chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes, wie daraus erhellt, dass bei diesen Oxidationen Wasserstoffsuperoxid gebildet wird.

Allerdings hat es den Anschein, als ob viele Substanzen durch O, ⊕ und ⊖ als solche oxidirt würden, wie z. B. die vorhin erwähnten Hydrate des Eisen- und Manganoxidules; ich habe jedoch schon bei Besprechung dieser Oxidationsfälle zu zeigen versucht, dass O und ⊕, ehe sie diese Wirkung hervorbringen, erst in ⊖ übergeführt werden und Letzteres es sei, welches die Oxidation der besagten Oxidule bewerkstellige. Es gibt jedoch noch andere ähnliche Fälle, welche zu beweisen scheinen, dass alle drei Sauerstoffmodificationen als solche auf eine und eben dieselbe Materie oxidirend einzuwirken vermöchten und einen solchen Fall bietet uns die conzentrirtere wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure dar, welche augenblicklich durch freies ⊖ oder ein Ozonid, noch ziemlich rasch durch ⊕ oder HO + ⊕ und auch durch freies O, obwohl viel langsamer unter Jodausscheidung zersetzt wird. Wenn obigen Angaben gemäss es Materien gibt, mit dem Vermögen begabt, O und ⊕ in ⊖ zu verwandeln und durch diese Zustandsveränderung eine Reihe von Oxidationen einzuleiten, welche

ohne die Gegenwart jener Materien nicht stattfänden, so ist es recht wohl gedenkbar, dass auch HJ einen gleichen allotropisirenden Einfluss auf ⊕ und O auszuüben vermöge, so dass also möglicher Weise auch in dem vorliegenden Falle die stattfindende Oxidation nur durch das aus O oder ⊕ hervorgegangene ⊖ bewerkstelligt würde. Und dass dem wirklich so sei, scheint mir aus folgenden Thatsachen zu erhellen. Freies ⊖ oder ein Ozonid z. B. die gelöste Uebermangansäure, selbst mit äusserst stark verdünnter kleisterhaltigen Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, verursacht augenblicklich die tiefste Bläuung des Gemisches, während das Wasserstoffsuperoxid, auch wenn schon ziemlich conzentrirt, die kleisterhaltige wässrige Jodwasserstoffsäure keineswegs mehr augenblickliah bläut. Bei gehörig starker Verdünnung von HO_2 und HJ wirken die beiden Verbindungen gar nicht mehr zersetzend auf einander ein, wesshalb mit einem solchen Gemisch versetzter Kleister ungefärbt bleibt, während die schwächste Uebermangansäurelösung u. s. w. die noch so stark verdünnte kleisterhaltige Jodwasserstoffsäure unverweilt bläut. Ein Gemisch von HO_2 und HJ, so stark mit Wasser verdünnt, dass es den damit vermengten Kleister nicht mehr bläut, thut diess augenblicklich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Dass selbst das conzentrirtere Wasserstoffsuperoxid einige Zeit braucht, um Jod aus HJ frei zu machen, muss wohl irgend einen Grund haben und beweist jedenfalls, dass das ⊕ des HO_2 eine gewisse Veränderung erleiden muss, bevor dassselbe Jod auszuscheiden, d. h. zu oxidiren vermag; denn wäre dieses ⊕ schon als solches befähiget, auf HJ oxidirend einzuwirken, so sieht man nicht ein, warum diese Wirkung nicht ebenso augenblicklich als durch freies Ozon oder durch ein Ozonid z. B. die Uebermangansäure hervorgebracht werden sollte. Ich halte da-

für, dass die stattfindende Veränderung von ⊕ auf seiner Ueberführung in ⊖ beruhe.

Die Materien, welche fähig sind, ⊕ oder O in ⊖ überzuführen, besitzen diese Eigenschaft in sehr ungleichem Grade: Die Einen wirken rascher, Andere langsamer, und zu den Letztern ist die Jodwasserstoffsäure zu rechnen, welche durch gehörig starke Verdünnung mit Wasser ihr allotropisirendes Vermögen sogar gänzlich einbüsst, wie daraus erhellt, dass eine solche Säure durch HO_2 nicht mehr zersetzt wird. Da die gelösten Eisenoxidulsalze dagegen das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides sehr schnell in ⊖ überzuführen vermögen, so verursachen dieselben auch in dem verdünntesten Gemisch von HO_2 und HJ sofort die tiefste Bläuung des beigemengten Kleisters.

Wenn nun die conzentrirtere Jodwasserstoffsäure durch den gewöhnlichen Sauerstoff unter Jodausscheidung zersetzt zu werden scheint, so schreibe ich diese Oxidationswirkung wieder nicht dem O als solchem zu, sondern nehme an, dass dasselbe unter dem allotropisirenden Einflusse von HJ erst in ⊖ übergeführt und durch Letzteres die Zersetzung der Säure bewerkstelliget werde. Bekanntlich findet diese Zerlegung nur langsam statt, aus welcher Thatsache deutlich hervorgeht, dass O nicht als solches auf HJ oxidirend einwirke; denn sonst würde trotz seiner Luftförmigkeit von ihm das Oxidationswerk eben so rasch als durch das gasförmige Ozon vollbracht werden. Es dürfte hier noch die Bemerkung am Orte sein, dass auf die Jodwasserstoffsäure, welche so stark verdünnt ist, um nicht mehr von HO_2 zersetzt zu werden, auch O nicht mehr oxidirend wirkt.

Was das Jodkalium betrifft, so ist wohl bekannt, dass es schon im festen Zustande von freiem ⊖ augenblicklich unter Jodausscheidung zerlegt wird; etwas weniger rasch wirkt nach meinen Beobachtungen das Antozon und gar

nicht mehr der gewöhnliche Sauerstoff, von welchem verschiedenartigen Verhalten man sich mit Hülfe des jodkaliumhaltigen Papieres leicht überzeugen kann. Führt man einen feuchten Streifen solchen Papieres in eine Flasche ein, welche auch nur sehr kleine Mengen Ozones enthält, so wird derselbe nichtsdestoweniger sich bläuen. In dem ⊕-haltigen (mittelst reinen Vitriolöles aus BaO_2 entbundenen) Sauerstoff findet zwar auch noch eine ziemlich rasche aber doch nicht mehr augenblickliche Bläuung des Papieres statt und in gewöhnlichem Sauerstoff, wie lange man es auch in diesem Gase verweilen lässt, erleidet das Papier nicht die geringste Veränderung.

Die löslichen Ozonide, wie z. B. die Uebermangansäure, die Hypochlorite u. s. w. zersetzen, wenn auch in sehr viel Wasser gelöst, ebenfalls augenblicklich das Jodsalz und färben daher dessen verdünnteste kleisterhaltige Lösungen sofort tiefblau. Gelöstes Jodkalium wird zwar von dem etwas conzentrirten HO_2 zersetzt, aber auch nicht augenblicklich, und auf eine sehr stark verdünnte Lösung dieses Salzes wirkt verdünntes HO_2 gar nicht mehr ein, wesshalb ein solches Gemisch für sich allein die Stärke ungebläut lässt. Fügt man aber demselben einige Tropfen verdünnter Eisenoxidulsalzlösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein.

Alle diese Thatsachen scheinen mir zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass nur ⊖ als solches und keine andere Sauerstoffmodification oxidirend auf die Jodwasserstoffsäure, das Jodkalium und andere Jodverbindungen einzuwirken vermöge, und da so viele Materien durch den freien wie gebundenen ozonisirten Sauerstoff unter Umständen oxidirt werden, unter welchen der gewöhnliche völlig unthätig gegen die gleichen Substanzen sich verhält, so erachte ich es für wahrscheinlich, dass die Oxidation der meisten

Körper durch den negativ-activen Sauerstoff bewerkstelliget werde.

Die besprochene Ueberführbarkeit der verschiedenen Zustände des Sauerstoffes in einander, scheint mir eine Thatsache von nicht geringer wissenschaftlichen Bedeutung und desshalb auch aller Aufmerksamkeit des theoretischen Chemikers werth zu sein; denn es ist offenbar, dass diejenigen chemischen Erscheinungen, welche auf Zustandsveränderungen des Sauerstoffes beruhen (und deren Zahl ist nach meinem Dafürhalten nicht klein), für uns auch so lange unverständlich bleiben müssen, als wir die verschiedenen Zustände dieses Elementes und deren Wandelbarkeit unberücksichtiget lassen und fortfahren, wie bisher anzunehmen, der Sauerstoff sei eine an und für sich völlig unveränderliche Materie. Die neuesten so höchst interessanten Arbeiten Graham's über die verschiedenen Zustände, in welchen eine Anzahl von Substanzen, bezüglich ihrer Cohärenz, ihres Verhaltens zum Wasser, ihrer Diffusionsfähigkeit u. s. w. zu bestehen vermögen, zeigen augenfälligst, wie leicht diese Zustände ineinander sich überführen lassen. Auch erhellt aus ihnen, dass häufig in Folge sekundärer Umstände die gleichen Substanzen bei ihrer chemischen Abtrennung von andern Materien in einem Zustand erhalten werden, verschieden von demjenigen, in welchem sie in der Verbindung enthalten waren, und dass umgekehrt auch Substanzen, indem sie unter geeigneten Umständen mit gewissen Materien chemisch vergesellschaftet werden, in einem andern Zustand in die Verbindung eintreten, als derjenige war, in welchem sie sich vorher befunden. So kann ein Krystalloid ein Colloid, eine in Wasser lösliche Substanz eine unlösliche werden u. s. w. und es lassen, wie ich glaube, die von dem britischen Forscher erhaltenen Ergebnisse keinen Zweifel darüber walten, dass in nicht wenigen Fällen chemische Verbindungen und Trennungen durch blosse

Zustandsveränderungen der dabei betheiligten Materien verursacht werden.

Wenn nun auch diese verschiedenen Zustände und deren Veränderlichkeit auf zusammengesetzte Materien sich beziehen, so sind dieselben desshalb um nichts Weniger auffallend als diejenigen, welche wir an einfachen Körpern und namentlich am Sauerstoff kennen gelernt haben und es ist sogar möglich, wo nicht wahrscheinlich, dass die an beiden Klassen von Materien wahrgenommenen Zustandsveränderungen in einem gewissen Zusammenhange mit einander stehen, welche Verknüpfung einzusehen freilich die Zeit noch nicht gekommen ist.

Wie dem aber auch sei, so viel scheint mir heute schon gewiss zu sein, dass die Fähigkeit einfacher und zusammengesetzter Körper bei gleichbleibender stofflicher Beschaffenheit so ganz verschiedenartige, ja sogar einander genau entgegengesetzte Zustände anzunehmen, für die gesammte Chemie eine weit und tief greifende Bedeutung habe; denn es kann nicht fehlen, dass die Entdeckung der nächsten Ursache dieser für uns noch so unerklärlichen Zustandsveränderungen nicht nur die Grenzen der theoretischen Chemie namhaft erweitern, sondern auch über eine Reihe dermalen noch dunkler geologischer, physiologischer und physikalischer Erscheinungen ein helles Licht verbreiten werde.

Zum Schlusse dieser Mittheilung möge es mir gestattet sein, an einigen Beispielen zu zeigen, von welcher theoretischen Bedeutung die Kenntniss der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines Elementes und der Veränderlichkeit derselben sei.

Warum durch die Wärme z. B. die Oxide und edlen Metalle zerlegt werden, nicht aber auch das Wasser, Kali und viele andere Sauerstoffverbindungen, darüber vermag eine Theorie, welche auf eine Verschiedenheit und Wandel-

barkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes keine Rücksicht nimmt, nichts Weiteres zu sagen, als dass dem eben so sei; denn sagen, dass der Grund der Verschiedenheit dieses Verhaltens in der verschiedenen Grösse der Verwandtschaft verschiedener Körper zum Sauerstoff liege, ist offenbar nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung der Thatsache. Von dem Erfahrungssatz ausgehend, dass sowohl der freie als chemisch gebundene Sauerstoff in verschiedenen, ineinander überführbaren Zuständen bestehen kann, vermögen wir wenigstens den nächsten Grund der Zerlegbarkeit der einen Oxide und der Unzersetzbarkeit der Andern durch die Wärme anzugeben. Dieses Agens, wie es freies ⊕ oder ⊖ in O überführt, vermag auch in den meisten Fällen die gleichen thätigen Sauerstoffmodifikationen im gebundenen Zustande in O zu verwandeln, und da nun aus irgend einem Grunde dieses O als solches mit gewissen Materien, z. B. mit Silber, Gold u. s. w. nicht verbunden sein kann, so müssen die Oxide derselben, welche Ozonide sind, bei gehöriger Erhitzung in Metalle und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen. Die Thatsache, dass bei bestimmten Temperaturen z. B. BaO + ⊕, PbO + ⊖ u. s. w. unter Entbindung von O zu basischen Oxiden reducirt werden, findet selbstverständlich ihre Erklärung ebenfalls in der unter diesen Umständen bewerkstelligten Ueberführung von ⊕ oder ⊖ in O. Das Wasser, Kali u. s. w. werden durch die Wärme desshalb nicht zerlegt, weil sie den Sauerstoff im O-Zustand enthalten, und dieser auch bei hoher Temperatur unverändert fortbesteht. Ebenso wenig wissen wir irgend einen Grund für die durch das Platin den Bleiessig u. s. w. bewirkte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff anzugeben, wenn wir dieses Element als völlig unveränderlich betrachten; während obigen Auseinandersetzungen zufolge die nächste Ursache dieser Zersetzungserscheinung

in den verschiedenen Zuständen des Sauerstoffes und ihrer Ueberführung in einander zu suchen ist.

Ein Beispiel entgegengesetzter Art liefert uns die Oxidation des Silbers zu Superoxid. Bekannt ist, dass dieses Metall vollkommen gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff sich verhält, während dasselbe meinen Versuchen gemäss durch das Ozon schon in der Kälte äusserst rasch oxidirt wird. In dem atmosphärischen Sauerstoffe, der sich im O-Zustande befindet, bleibt desshalb das Silber so lange unangegriffen, als derselbe keine allotrope Zustandsveränderung erleidet; bringen wir aber mit diesem Sauerstoff gleichzeitig Phosphor und Wasser in Berührung, so wird sich unter diesen Umständen das Metall bald zu Superoxid oxidiren, ohne dass jenes mit dem gleichzeitig sich oxidirenden Phosphor in unmittelbarer Berührung zu stehen brauchte. Und ich denke, wir wissen nun auch, wesshalb diess geschieht. Unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und des Wassers wird der mit diesen Substanzen in Berührung stehende neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt. Das in Folge hievon zum Vorschein kommende ⊕ tritt mit dem Wasser zu dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid zusammen, während ein Theil des gleichzeitig auftretenden ⊖ zur Oxidation des vorhandenen Phosphors verbraucht wird, und ein anderer Theil in die umgebende Luft sich zerstreut, wodurch dieselbe ozonisirt wird und die Fähigkeit erlangt, eine zahlreiche Reihe von Körpern und namentlich auch das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren.

Eine der merkwürdigsten Wirkungen des Volta'schen Stromes ist sicherlich die von ihm bewerkstelligte Zersetzung einer grossen Zahl von Sauerstoffverbindungen, von welchen wir das Wasser als Vorbild betrachten können; aber trotz aller der über diese Zerlegung versuchten Erklärungen, wissen wir, fürchte ich, über die nächste Ursache

der Electrolyse doch so gut als nichts, wesshalb ich auch nicht anstehe, diese so fundamentale Thatsache als eine noch durchaus unverständliche zu bezeichnen. Und sie wird nach meinem Dafürhalten auch noch so lange unverstanden bleiben, als die Physiker und Chemiker von der Verschiedenheit und Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes, welche nach meiner Vermuthung bei der Electrolyse des Wassers und anderer electrolytischer Sauerstoffverbindungen eine massgebende Rolle spielen, keine Kenntniss nehmen. Obwohl ich diese Ansicht schon vor Jahren ausgesprochen habe, so dürfte es doch zeit- und sachgemäss sein, wiederholt darauf zurück zu kommen, da sie sich auf einen Gegenstand von höchster wissenschaftlicher Bedeutung bezieht. Und ich will den Typus der Oxyelectrolyten: das Wasser als Beispiel wählen, um daran meine Ansichten über die nächste Ursache der Electrolyse sauerstoffhaltiger Verbindungen zu erläutern.

Dass der im Wasser gebundene Sauerstoff, bezüglich seines Verhaltens zu der Mehrzahl oxidirbarer Materien in einem Zustande sich befindet wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem z. B. die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Superoxide des Wasserstoffes, Bariums, Manganes, Bleies u. s. w. existirt, kann keinem Zweifel unterworfen sein. Es ist der Sauerstoff des Wassers ebenso unthätig, als das freie O, wesshalb wir wohl auch diese Verbindung als HO betrachten dürfen. So lange nun in dem Zustande dieses gebundenen O keine Veränderung eintritt, wird auch die chemische Vergesellschaftung desselben mit dem Wasserstoffe fortdauern, d. h keine Zersetzung des Wassers stattfinden. Da nur O mit H verbunden das sein kann, was wir Wasser nennen, so sieht man leicht ein, dass jede Einwirkung auf den Sauerstoff dieser Verbindung, durch welche derselbe in ⊕ oder ⊖ oder gleichzeitig in diese beiden Modificationen übergeführt würde

auch eine Zersetzung des Wassers zur Folge haben müsste. Wie die Erfahrung lehrt, wird der freie gewöhnliche Sauerstoff durch electrische Entladungen ozonisirt, wesshalb es keine gewagte Voraussetzung sein dürfte, wenn man annimmt, dass der volta'sche Strom auch auf das an Wasserstoff gebundene O allotropisirend einzuwirken vermöge. Dass eine solche Zustandsveränderung des Sauerstoffes bei der Electrolyse des Wassers stattfinde, ist aber nicht bloss eine Voraussetzung, sondern eine Thatsache. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen zeigen nemlich, dass bei der besagten Electrolyse beide thätigen Sauerstoffarten auftreten: ⊖ gemengt mit dem an der positiven Electrode sich entbindenden O als Ozon und ⊕ gebunden an Wasser als Wasserstoffsuperoxid, welches an der gleichen Electrode sich vorfindet. Allerdings sind die unter diesen Umständen auftretenden Mengen von ⊕ und ⊖ im Verhältnisse zu derjenigen des gleichzeitig entbundenen O nur sehr klein; es kann aber keinem Zweifel unterworfen sein, dass sie ihren Ursprung aus dem O des Wassers nehmen und somit wenigstens ein Theil dieses neutralen Sauerstoffes durch den Strom polarisirt werde. Da sich nun nicht einsehen lässt, warum diese Wirksamkeit des Stromes, worauf sie auch immer beruhen mag, nur auf eine so geringe Menge von O und nicht auf den ganzen Sauerstoffgehalt des electrolysirten Wassers sich erstrecken sollte, so ist, wie ich dafür halte, Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass unter dem Einflusse des Stromes aller Sauerstoff des Wassers polarisirt werde und nur sekundäre Umstände es seien, in Folge deren hiebei so wenig ⊕ und ⊖ und hauptsächlich O zum Vorschein kommt. In der That vermögen wir die Umstände so einzurichten, dass bei der Wasser-Electrolyse entweder gar kein ⊕ und ⊖ oder mehr oder weniger von beiden auftritt. Wenden wir eine grossflächige positive Electrode und schwache Ströme an, so wird weder Ozon

noch Wasserstoffsuperoxid erhalten; geben wir dagegen der besagten Electrode eine sehr kleine Oberfläche, benützen wir als solche z. B. einen Platindraht anstatt eines Bleches, so wird, alles Uebrige sonst gleich, das sich entwickelnde O nachweisbare Mengen von ⊖ und das die positive Electrode umgebende Wasser auch HO_2 enthalten. Vermischt man die angesäuerte electrolytische Flüssigkeit mit einem löslichen Ozonid z. B. mit Chromsäure oder noch besser mit Uebermangansäure, so wird noch mehr ⊖, aber aus leicht einsehbaren Gründen kein HO_2 erhalten.

Diese Thatsachen machen es mir mehr als nur wahrscheinlich, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Wassers durch den Strom in ⊕ und ⊖ übergeführt werde und das bei der Electrolyse dieser Verbindung auftretende O aus ⊕ und ⊖ entstehe, welche unmittelbar nach ihrer electrolytischen Abtrennung vom Wasserstoff an der Ausscheidungsstelle, d. h. an der positiven Electrode wieder zu neutralem Sauerstoff sich ausgleichen. Je nach mechanischen und chemischen Umständen wird diese Ausgleichung entweder vollständig oder mehr oder weniger unvollständig stattfinden, d. h. nur neutraler Sauerstoff und gar kein Ozon und Wasserstoffsuperoxid, oder von beiden letztern mehr oder weniger erhalten werden. Ein solcher mechanischer Umstand ist die Flächengrösse der positiven Electrode, welche, wenn verhältnissmässig bedeutend, die Ausgleichung des an ihr auftretenden ⊕ und ⊖ zu O aus leicht einsehbaren Gründen mehr begünstigen muss, als diess eine kleinere thun kann. Enthält das zu electrolysirende Wasser überdiess noch ein Ozonid, z. B. $Mn_2 O_2 + 5 ⊖$, so wird das ⊖ dieser Säure mit einem Theile des auftretenden ⊕ zu O sich ausgleichend, bewirken, dass ein äquivalenter Theil von ⊖, ebenfalls aus dem electrolysirten Wasser stammend, der Neutralisation entgeht, wodurch selbstverständlich die Menge des an der positiven Electrode frei

werdenden Ozons vermehrt werden muss. Voranstehender Auseinandersetzung gemäss geht somit meine Annahme dahin, dass die nächste Ursache der durch den volta'schen Strom bewerkstelligten Zersetzung des Wassers auf einer allotropen Zustandsveränderung seines Sauerstoffes beruhe, welche darin besteht, dass dieses gebundene O in ⊕ und ⊖ übergeführt wird, welche Sauerstoffmodificationen als solche nicht mehr fortfahren können mit H Wasser zu bilden und desshalb von diesem Elemente sich abtrennen, gerade so, wie der Sauerstoff vom Quecksilber oder Bleioxid sich scheidet, wenn das ⊖ von Hg⊖ oder von PbO + ⊖ durch die Wärme in O verwandelt ist u. s. w.

IV.

Ueber das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffsuperoxid.

Da das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffsuperoxid mir ganz besonders geeignet zu sein scheint, uns Aufschluss über die nächste Ursache einer Erscheinung zu geben, welche bis jetzt zu den unerklärlichsten Thatsachen der Chemie gehört und hauptsächlich es war, welche Berzelius veranlasst hat, eine neue Erklärungshypothese über eine ganze Klasse chemischer Phänomene aufzustellen (die Annahme einer katalytischen Kraft), so kann ich nicht umhin, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Diese Erscheinung ist die durch die edeln Metalle bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff. In der Abhandlung „Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauertsoffes“ ist bereits angegeben worden, dass beim ersten Zusammentreffen des Bleiessigs mit Wasserstoffsuperoxid PbO_2 entstehe und kein

O sich entbinde, das Bleisuperoxid aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 in der Weise zurückwirke, dass beide Superoxide die Hälfte ihres thätigen Sauerstoffes verlieren und O entbunden werde.

Dass dieser frei werdende Sauerstoff ursprünglich ganz allein von HO_2 herkomme, kann keinem Zweifel unterworfen sein und es lässt sich desshalb mit Bezug auf das Endergebniss dieser Einwirkung sagen, dass der Bleiessig das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetze. Würde nun diese Umsetzung so rasch stattfinden, dass es unmöglich wäre, die ihr vorausgehenden und sie bedingenden Vorgänge wahrzunehmen, so hätte es das Aussehen, als ob der Bleiessig auf eine sogenannte katalystische Weise HO_2 zerlegte, so nemlich, wie diess vom Platin, Gold u. s. w. angenommen zu werden pflegt. Ich möchte sagen, glücklicher Weise erfordert aber wenigstens ein der fraglichen Zersetzung vorausgehender Vorgang eine gewisse Zeit, welche gross genug ist, um denselben wahrnehmen zu können nemlich die Entstehung des ozonidischen Bleisuperoxides und dessen allmählige Reduction zum basischen Oxide. Beim Zusammentreffen des Bleiessigs mit HO_2 erfolgt erwähntermassen die Bildung von PbO_2 augenblicklich, während die vollständige Desoxidation desselben, selbst bei einem noch so grossen Ueberschuss von HO_2 eine merklich lange Zeit erheischt. So lange nun der unter den erwähnten Umständen gebildete braune Niederschlag nicht vollkommen entfärbt ist, dauert auch die Entbindung von O fort, es hört aber dieselbe auf, so bald der Niederschlag weiss geworden.

Diese Thatsachen zeigen augenscheinlich, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides nicht durch den Bleiessig als solchen, sondern durch das aus ihm entsandene ozonidische Bleisuperoxid bewerkstelliget wird und da Letzteres auf Kosten des ⊕ eines Theiles von HO_2 sich bil-

det, so erhellt hieraus des Weitern, dass dieses ⊕ erst in ⊖ umgekehrt wird, bevor es mit einem Theile der Basis des Bleiessigs das ozonidische PbO_2 zu bilden vermag. Wenn nun auch das Endergebniss der Einwirkung des Bleiessigs auf HO_2 die Umsetzung dieser Verbindung in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff ist, so sieht man doch aus voranstehender Erörterung, dass diese Zersetzung so zu sagen nur der Schluss eines aus mehreren Acten zusammengesetzten chemischen Dramas bildet: erst Umkehr von ⊕ in ⊖, dann Bildung von $PbO + ⊖$, wodurch schon ein Theil des vorhandenen HO_2 zerlegt wird, schliesslich Ausgleichung des ⊖, enthalten im PbO_2, mit dem ⊕ des noch übrig gebliebenen HO_2, was sowohl die Entbindung von O als auch die Reduction der beiden entgegengesetzten Superoxide zur Folge hat. Und da zur vollständigen Desoxidation von PbO_2 und HO_2 gleiche Aequivalente dieser Superoxide erforderlich sind, so folgt hieraus, dass von dem in unserm Versuche zersetzten HO_2 die eine Hälfte zur Bildung von PbO_2, die andere Hälfte zur Reduction dieses Superoxides verbraucht wird.

Bei Anwendung eines leichten Kunstgriffes erfolgen die eben erwähnten, bei der Einwirkung des Bleiessigs auf HO_2 stattfindenden Vorgänge so rasch auf einander, das sie der Zeit nach beinahe zusammen fallen. Zu diesem Behufe braucht man nur HO_2 erst schwach mit verdünnter reiner Salpetersäure anzusäuern, bevor Bleiessig zugefügt wird, unter welchen Umständen im Augenblick des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten ebenfalls ein Niederschlag von PbO_2 entsteht, welcher jedoch unmittelbar nach seinem Auftreten wieder verschwindet, selbtverständlich unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Bleinitrat. Die Anwesenheit der Salpetersäure beschleuniget unter den erwähnten Umständen die Umsetzung von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff aus dem-

selben Grunde, weshalb sich PbO_2 und HO_2 unter Beisein von NO_5 ungleich rascher sich gegenseitig desoxidiren, als sie diess für sich allein zu thun vermögen.

V.

Ueber einige neuen höchst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid.

Das Wasserstoffsuperoxid hat durch den Umstand, dass es sich bei der langsamen Oxidation so vieler unorganischer und organischer Materien in feuchter atmosphärischer Luft bildet, ein eigenthümliches theoretisches Interesse gewonnen und diese so unerwartete Thatsache hätte sicherlich ohne sehr empfindliche Reagentien nicht ermittelt werden können, weil in der Regel die Mengen der so entstandenen Verbindung äusserst klein sind. Wenn nun auch die uns jetzt zu Gebot stehenden Reagentien auf HO_2 einen Grad von Empfindlichkeit besitzen, welcher kaum etwas zu wünschen übrig lässt, so kann es doch Fälle geben, wo sie nicht mehr ausreichen, der verschwindend kleinen Menge halber, in welcher die Verbindung auftritt, es aber aus theoretischen Gründen höchst wünschenswerth wäre, dasselbe nachzuweisen. Wie bedeutungsvoll für die Physiologie müsste z. B. das Auffinden winzigster Mengen Wasserstoffsuperoxides in irgend einer thierischen Flüssigkeit sein? Von der Wichtigkeit derartiger Reagentien für Forschungen der angedeuteten Art überzeugt, trachte ich schon seit Jahren, sie von möglichst grosser Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit zu erhalten und es ist mir auch in neuester Zeit gelungen Eines aufzufinden, welches alle bisher Gekannten um Vieles übertrifft.

Selbst das verdünnteste Wasserstoffsuperoxid besitzt

nach meinen Versuchen das Vermögen, die Hälfte der Basis des Bleiessigs in das ozonidische Bleisuperoxid zu verwandeln, welches als solches für sich allein schon den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, viel schneller und stärker aber noch diese Wirkung unter Mithülfe einer auch noch so stark verdünnten Säure, z. B. der Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. hervorbringt. Auf diesem Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zu der Lösung des basisch essigsauren Bleioxides beruht nun eben mein neues Reagens auf HO_2.

Lässt man in etwa 20 Gramme Wassers, das ein Milliontel HO_2 enthält, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessigs fallen und fügt man diesem Gemisch einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters zu, so wird es sich, wenn nicht sofort, doch bald deutlich bläuen, augenblicklich aber und viel stärker beim Vermischen mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure (letztere frei von jeder Spur NO_4). Das gleiche HO_2-haltige Wasser vermag zwar den Jodkaliumkleister unter Mithülfe einiger Tropfen einer verdünnten Eisenoxidulsalzlösung auch noch zu bläuen, jedoch ungleich schwächer, als diess der Bleiessig in Verbindung mit Essigsäure u. s. w. thut. Mittelst des neuen Reagens lässt sich daher in Wasser, welches nur ein Dreimilliontel HO_2 enthält, diese Verbindung noch deutlich nachweisen, während der Jodkaliumkleister unter Mitwirkung einer Eisenoxidulsalzlösung von einem solchen Wasser nicht mehr gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass der Bleiessig in Verbindung mit einer verdünnten Säure und Jodkaliumkleister als Reagens auf HO_2 wenigstens dreimal empfindlicher ist, als die Eisenoxidulsalzlösung. Wie gross diese Empfindlichkeit sei, lässt sich aus der Thatsache abnehmen, dass z. B. 50 Gramme destillirten Wassers mit eben so viel amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft nur einige Augenblicke zusammen geschüttelt, durch

unser Reagens schon deutlich gebläut werden, während die Eisenvitriollösung in solchem Wasser noch keine wahrnehmbare Färbung veranlasst.

Ein anderes Reagens auf HO_2, von hoher Empfindlichkeit, obwohl nicht gleich derjenigen des Bleiessigs, ist der aus den Lösungen eines reinen Eisenoxidulsalzes und des gelben Blutlaugensalzes erhaltene weisse Niederschlag, von dem bekannt ist, dass er durch gewöhnlichen Sauerstoff allmählig, durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen aber sofort auf das Tiefste gebläut wird. Zu diesen rasch oxidirenden Agentien gehört nun auch das Wasserstoffsuperoxid, welches Verhaltens wegen auch der besagte Niederschlag dazu dienen kann, noch sehr kleine Mengen von HO_2 mit Sicherheit nachzuweisen. Enthält Wasser z. B. auch nur ein Halbmilliontel des fraglichen Superoxides, so wenig also, dass es selbst nicht mehr durch die sonst so empfindliche Chromsäure sich erkennen lässt, und versetzt man einige Raumtheile solchen Wassers mit einem Raumtheile destillirten Wassers, welches durch das weisse Ferrocyaneisenkalium nur leicht getrübt ist, so färbt sich das Gemisch sofort noch augenfälligst blau; ja Wasser selbst, welches nicht mehr als ein Milliontel HO_2 enthält, bringt noch eine deutlich erkennbare bläuende Wirkung hervor.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass wie das Wasserstoffsuperoxid, so auch das sogenannte ozonisirte Terpentinöl positiv-activen Sauerstoff (Antozon) enthalte und die Erfahrung lehrt, dass dieser Sauerstoff gierigst von unserm weissen Niederschlag aufgenommen wird, wesshalb derselbe beim Schütteln mit dem besagten ⊕-haltigen Oele sofort auf das Tiefste sich bläut. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, dass auch alle übrigen ozonisirten Oele die gleiche Oxidationswirkung auf das Ferrocyaneisenkalium hervorbringen werden, wesshalb Letzteres dazu dienen kann, das Vorhandensein selbst sehr kleiner Mengen solchen über-

tragbaren Sauerstoffes in den Camphenölen u. s, w. nachzuweisen.

VI.

Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes aus Wasser und atmosphärischer Luft.

Zu Anfang des vorigen Jahres theilte ich der Gesellschaft die Thatsache mit (siehe Bd. III, Heft II, pag. 202, 1861), dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrichtsaures Ammoniak entstehe und es wurde hieraus der Schluss gezogen, dass unter diesen Umständen das besagte Salz aus Wasser und atmosphärischem Stickstoff gebildet werde.

Zu gleicher Zeit machte ich die Gesellschaft mit der Thatsache bekannt, dass meinen zahlreichen Beobachtungen gemäss alles aus der Atmosphäre gefallene Wasser kleine Mengen Ammoniaknitrites enthalte, an diese Mittheilung die Bemerkung knüpfend, dass thatsächliche Gründe vorlägen, die mich zu der Annahme berechtigten: es habe das in der Luft fortwährend angetroffene Ammoniaksalz noch eine andere Quelle als das bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien sich bildende Ammoniak und die unter electrischem Einfluss aus atmosphärischem Stick- und Sauerstoff entstehende salpetrichte Säure.

Nachstehende Angaben werden die Richtigkeit meiner damaligen Andeutungen darthun und zeigen, dass es eine allgemeine, höchst merkwürdige und bisher gänzlich unbekannt gebliebene Entstehungsweise des Ammoniaknitrites gebe.

Da dieses Salz unter dem Einflusse der Wärme so leicht in Wasser und Stickgas sich umsetzt, so hielt ich es

schon längst für wahrscheinlich, dass dasselbe unter geeigneten Umständen auch aus den beiden letztgenannten Materien gebildet werden könne, und in dieser Vermuthung musste mich die Entdeckung der Thatsache bestärken, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft auf diese Weise wirklich Ammoniaknitrit entsteht. Und die weitere Thatsache, dass nicht selten unter anscheinend gleichen Umständen dieselben Verbindungen wie zersetzt, so auch gebildet werden, liess mir nicht unmöglich erscheinen, dass unter dem Einflusse der Wärme aus 2 N und 3 HO eben so gut NH_3, NO_3 entstehen könne, als dieses Salz in Wasser und Stickgas zerfällt. Ob nun das, was nach den gewöhnlichen Vorstellungen für eine chemische Unmöglichkeit angesehen werden dürfte, dennoch eine Wirklichkeit sei, wird aus den nachstehenden Angaben erhellen und es dürfte wohl passend sein, wenn ich meine Versuche in der Ordnung beschreibe, in welcher sie angestellt worden.

Ich erhitzte einen offenen Platintiegel gerade so stark, dass ein auf den Boden des Gefässes gefallener Wassertropfen sofort verdampfte, ohne noch das Leidenfrost'sche Phänomen zu zeigen, und liess nun tropfenweise reinstes Wasser in den Tiegel fallen und zwar so, dass immer die vollständige Verdampfung abgewartet wurde, bevor ich neues Wasser in das erhitzte Gefäss einführte.

Ueber den so erzeugten Dampf hielt ich die Mündung einer kalten Flasche so lange, bis darin einige Gramme Wassers sich gesammelt hatten. Versetzte ich nun diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und jodkaliumhaltigen Stärkekleisters, so färbte sich das Gemisch rasch tiefblau. Ich darf hier jedoch nicht unbemerkt lassen, dass unter anscheinend vollkommen gleichen Umständen nicht immer ganz gleiche Ergebnisse erhalten wurden. Bei einem Versuche war das

aus der Verdichtung des Dampfes gewonnene Wasser so, dass es unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläute, bei einem andern Versuch erhielt ich ein Wasser, welches die besagte Wirkung in merklich schwächerem Grade hervor brachte und jeweilen trat sogar der Fall ein, dass das Wasser keine merkliche Bläuung verursachte. Den Grund der Ungleichheit dieser Ergebnisse weiss ich noch nicht anzugeben, ich vermuthe jedoch, dass sie mit Temperaturverschiedenheiten zusammenhänge, da kaum daran sich zweifeln lässt, dass es einen bestimmten Wärmegrad gebe, welcher der Bildung unserer den Jodkaliumkleister bläuenden Materie am günstigsten ist.

Hat man es getroffen ein Wasser zu erhalten, welches diesen Kleister sofort tief zu bläuen vermag, so entbindet dasselbe auch, in einem kleinen Gefässe mit Kalihydrat zusammen gebracht, so viel Ammoniak, dass dadurch feuchtes Curcumapapier noch deutlich gebräunt wird oder um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen wahrnehmbare Nebel gebildet werden. Man ersieht hieraus, dass die beiden Reactionen: Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters und Bräunung des Curcumapapieres schon deutlich genug auf das Vorhandensein kleiner Mengen Ammoniaknitrites in dem fraglichen Wasser hindeuten. Wir werden jedoch bald noch andere Thatsachen kennen lernen, welche keinen Zweifel darüber walten lassen, dass unter den erwähnten Umständen das besagte Salz entstehe.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass das Platin als solches mit dieser Nitritbildung etwas zu thun habe; dem ist aber nicht so, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass unter sonst gleichen Umständen die nämlichen Ergebnisse erhalten werden: ob man einen Platintiegel oder silberne, kupferne, eiserne, thönerne Gefässe u. s. w. zur Verdam-

pfung des Wassers anwende, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe.

Von der erwähnten Nitritbildung kann man sich sehr rasch durch folgenden Versuch überzeugen. Ist ein mit Wasser benetzter Streifen jodkaliumstärkehaltigen Papieres nur wenige Minuten über den auf die beschriebene Weise erzeugten Dampf gehalten worden, so wird er schon so viel Nitrit enthalten, dass er, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, sich merklich stark bläut, was das gleiche Reagenspapier ohne diese Behandlung selbstverständlich nicht thut. Auch lässt sich der Versuch so anstellen, dass man einen mit reinem Wasser getränkten Streifen Filtrirpapieres einige Minuten lang in den besagten Dampf hält und dann mit einigen Tropfen SO_3-haltigen Jodkaliumkleisters übergiesst, unter welchen Umständen letzteres mehr oder weniger stark gebläut wird.

Zur Darstellung grösserer Mengen solchen nitrithaltigen Wassers dient am besten eine geräumige kupferne Blase, wie man sie in Laboratorien zur Darstellung des destillirten Wassers zu haben pflegt, mit deren Hülfe die besagte Flüssigkeit in kurzer Zeit maassweise sich bereiten lässt. Zu diesem Behufe erhitze ich die leere, d. h. mit atmosphärischer Luft gefüllte Blase, durch ihren Helm mit der Röhre des Kühlfasses verbunden, so stark, dass eingespritztes Wasser rasch aufdampft. Giesst man nun durch das auf den Boden der so beumständeten Blase gehende Rohr je auf einmal nur kleine Mengen reinen Wassers und wartet man, bevor neues Wasser in das Gefäss eingeführt wird, jedesmal ab, bis das alte vollständig verdampft, d. h. überdestillirt ist, so erhält man in kurzer Zeit merkliche Mengen einer farblosen und vollkommen neutralen Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besitzt:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, färbt sie

den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste blau.

2. Mit SO_3 angesäuert und erwärmt, entfärbt sie rasch gelöstes Kalipermanganat.
3. In einer verschliessbaren Flasche mit Kalihydrat zusammen gebracht, entbindet sie Ammoniak, wie daraus erhellt, dass ein in diesem Gefäss aufgehangener feuchter Streifen gelben Curcumapapieres bald auf das Deutlichste sich bräunt, und um ein mit Salzsäure benetztes und in die Flasche eingeführtes Glasstäbchen die bekannten Nebel sich bilden.

Werden grössere Mengen unseres Wassers mit einigem Kali versetzt und bis zur Trockniss eingedampft, so lassen sie einen kleinen Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines Nitrites besitzt: Entwickelung braunrother Dämpfe beim Uebergiessen mit Vitriolöl, kräftigste Entfärbung der mit SO_3 angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w. Dampft man grössere Mengen unseres mit einiger SO_3 oder HCl versetzten Wassers ein, so bleibt ein Rückstand, aus welchem Kalihydrat so viel Ammoniak entwickelt, dass dasselbe schon durch den Geruch auf das Deutlichste erkannt wird.

Alle diese Thatsachen beweisen nach meinem Dafürhalten auf das Genügendste, dass das in Rede stehende Wasser salpetrichtsaures Ammoniak enthält; ich darf aber auch hier nicht unbemerkt lassen, dass das unter den erwähnten und anscheinend gleichen Umständen erhaltene Destillat durch seinen Nitritgehalt keineswegs immer sich gleich bleibt. Das eine Mal ist es so reich daran, dass z. B. ein Theil der Flüssigkeit mit 500 Theilen reinen Wassers vermischt und durch SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister noch bis zur Grenze der Undurchsichtigkeit tief bläut, während ein ander Mal ein Destillat erhalten wird, das nur Spuren von Nitrit enthält und bisweilen selbst

diese nicht. Wie schon weiter oben bemerkt worden, bin ich geneigt, diese Verschiedenheit der Ergebnisse Temperatursdifferenzen beizumessen, welche bei den besagten Versuchen unvermeidlich sind.

Bringt man reinstes Wasser in einem offenen Gefässe, z. B. einer Porcellanschaale, zum Sieden und verdichtet man einige Gramme des hierbei sich bildenden Dampfes in einer über ihm gehaltenen kalten Flasche zu Wasser, so wird dieses, mit SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen. Auch bringen mit reinem Wasser getränkte und einige Zeit dem gleichen Dampf ausgesetzte Streifen Filtrirpapieres die vorhin erwähnte Reaction hervor, was beweist, dass auch unter diesen Umständen kleine Mengen von Ammoniaknitrit sich bilden.

Da dieses Salz schon seiner Flüchtigkeit halber unter den erwähnten Umständen nur in geringen Mengen sich anhäufen lässt, so wende ich in der Absicht, grössere Quantitäten eines Nitrites zu erhalten, den Kunstgriff an, die Papierstreifen mit kalihaltigem Wasser zu tränken, welches die salpetrichte Säure des Ammoniaksalzes bindet, um damit Kalinitrit zu bilden, der im Papiere verbleibt. Lässt man so beschaffene Streifen nur eine Viertelstunde über dem offen siedenden Wasser hängen, so werden sie den angesäuerten Jodkaliumkleister schon merklich stark und noch tiefer bläuen, nachdem sie längere Zeit, z. B. einige Stunden, der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt gewesen. Um das Ammoniak des bei der Verdampfung des Wassers sich bildenden Nitrites in grösserer Menge anzuhäufen, hänge ich Papier- oder Leinwandstreifen, getränkt mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit über dem Siedgefäss auf und ziehe dieselben dann mit Wasser aus, welches bis zur Trockniss eingedampft einen kleinen Rück-

stand lässt, aus welchem Kalihydrat auf das Deutlichste Ammoniak entbindet.

Lässt man Wasser bei niedrigern Temperaturen, z. B. bei 40 bis 70°, in offener Luft verdampfen, so werden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten: die über diesem Wasser aufgehangenen kalihaltigen Papierstreifen erlangen schon in kurzer Zeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen u. s. w.

Um sich von der unter diesen Umständen erfolgenden Nitritbildung zu überzeugen, ist es nicht einmal nöthig, über dem verdampfenden Wasser befeuchtete Papiere aufzuhängen. Lässt man in einer offenen Porcellanschaale reines Wasser bei 40 bis 50° einen halben Tag lang verdampfen, so wird die rückständige Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister schon merklich bläuen, welche Reaction von kleinen Mengen Ammoniaknitrites herrührt, das, auf der Verdampfungsfläche sich bildend, vom Wasser der Schaale, wie vom Wasser der über ihr hängenden Papierstreifen aufgenommen wird.

Wendet man zum Behufe der Verdampfung anstatt des reinen Wassers kalihaltiges an und lässt man dasselbe unter den erwähnten Umständen Tage lang verdampfen, den Verlust der Flüssigkeit jeweilen wieder ergänzend, so wird das rückständige Wasser die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervor bringen.

Die Thatsache, dass während der bei so verschiedenen Temperaturen bewerkstelligten Verdampfung des Wassers in atmosphärischer Luft salpetrichtsaures Ammoniak sich bildet, liess vermuthen, dass dieses Salz auch noch bei geringern Wärmegraden, also selbst bei gewöhnlicher Temperatur entstehe und ich denke, dass die nachstehenden Angaben über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel walten lassen.

Lässt man einen mit reinstem Wasser getränkten Bo-

gen Filtrirpapieres in einem verschlossenen oder offenen Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und zieht man denselben mit verhältnissmässig wenig Wasser aus so wird Letzteres, mit verdünnter SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister in kurzer Zeit merklich stark bläuen Selbstverständlich wird das gleiche Ergebniss mit benetzter Leinwand erhalten, welche man in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt und ich wende in der Regel dieses Mittel an, um mir rasch grössere Mengen nitrithaltigen Wassers zu verschaffen. Daher kommt es auch, dass nach meinen Untersuchungen alles gewaschene Linnenzeug: Hemden, Sack- und Tischtücher u. s. w., mit wenig Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit liefern, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister noch augenfälligst bläut und somit Nitrit enthält. Dass auch in dem Filtrirpapier Spuren dieses Salzes sich vorfinden, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Eben so selbstverständlich ist, dass (mit Wasser) angenetzter reiner Sand, den man an der Luft hat trocknen lassen, mit reinem Wasser ausgezogen eine Flüssigkeit liefert, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister bläut.

Um sich zu überzeugen, dass die unter diesen Umständen erfolgende Nitritbildung von der Natur der Substanzen, an welchen das Wasser verdampft, z. B. also von ihrer Porosität völlig unabhängig ist, lasse man bei gewöhnlicher Temperatur Wasser auf Wasser verdunsten und man wird finden, dass die rückständige Flüssigkeit nach einiger Zeit die Nitritreactionen augenfälligst zeigt. Hat man unter den erwähnten Umständen z. B. ein Pfund destillirten Wassers an einer vor jeder Verunreinigung schützenden Oertlichkeit bis zur Hälfte verdampfen lassen, so wird der Rest, mit SO_3 angesäuert, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich den Jodkaliumkleister bläuen. Natürlich wächst der Nitritgehalt der Flüssigkeit mit der Menge des verdunsteten Wassers, weil in Folge fortdauernder Verdampfung immer

neues Salz sich bildet und die Nitritbildung immer concentrirter wird. Lässt man daher von 100 Theilen Wassers z. B. 99 Theile freiwillig an offener Luft verdampfen, so besitzt der mit SO_3 angesäuerte Rest das Vermögen, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und entbindet aus dem gleichen Reste Kalihydrat nachweisbare Mengen von Ammoniak.

Wendet man bei einem solchen Versuche kalihaltiges Wasser anstatt des reinen an, so werden aus den weiter oben angedeuteten Gründen die Nitritreactionen noch stärker ausfallen, und in einfachster Weise wird derselbe so angestellt, dass man mit solchem Wasser getränktes Filtrirpapier in der Luft einige Tage hängen lässt. Wird es nun mit angesäuertem Jodkaliumkleister übergossen, so färbt sich dieser auf das Tiefste blau, welche Reaction selbstverständlich von Kalinitrit herrührt. Daher kommt es auch, dass mit kalihaltigem Wasser benetztes jodkaliumhaltiges Stärkepapier, das man einige Tage in einem verschlossenen Zimmer hat, in der Luft hängen lässt, durch verdünnte Schwefelsäure augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Leicht begreift sich auch aus den voranstehenden Angaben die Thatsache, dass kalkhaltiges Quellwasser, freiwilliger Verdunstung überlassen, unter sonst gleichen Umständen etwas nitritreicher als das reine Wasser wird.

Eine weitere hieher gehörige Thatsache ist die Nitrithaltigkeit der Oberfläche des längere Zeit in stagnirender Luft gestandenen Glases. In einer Vorrathskammer entfernt vom Laboratorium, wo ich meine Glasgeräthschaften aufbewahre, liegen schon seit manchen Jahren Deckplatten böhmischen Kaliglases, die noch nie gebraucht worden, übereinandergeschichtet und ich finde, dass vorzugsweise die matt geschliffenen Seiten derselben, wenn erst mit verdünnter SO_3 angenetzt, den Jodkaliumkleister auf das Augen-

fälligste bläuen. Versteht sich von selbst, dass die Platten mit verhältnissmässig wenig Wasser abgewaschen, eine Flüssigkeit liefern, die mit dem angesäuerten Jodkaliumkleister die gleiche Reaction verursacht. Anderes ungebrauchtes Glass, wie Röhren, Retorten u. s. w. verhalten sich auf eine ähnliche Weise mit dem Unterschiede jedoch, dass sie an Nitrit ärmer sind, als die rauhen Seiten der besagten Deckplatten.

Dieses auf den ersten Anschein so unerklärliche Vorkommen des salpetrichtsauren Kalis ist nun, wie ich glaube, eine leicht zu deutende Thatsache. Da in Folge der ohne Unterlass in der atmosphärischen Luft stattfindenden Wasserverdampfung auch unaufhörlich Ammoniaknitrit entsteht, so muss dieses Salz, wenn auch in winzigen Mengen doch überall verbreitet sein und im Laufe der Zeit mit dem Kali des Glases zunächst nachweisbare Mengen salpetrichtsauren Kali erzeugen, welches in einer stagnirenden d. h. ozonleeren Atmosphäre, gemäss meinen frühern Versuchen, sich nicht zu Nitrit oxidirt, diess aber wohl in der frei strömenden Luft thut, welche fortwährend kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffes mit sich führt. Dadurch, dass man auf einer frisch abgewaschenen Glasplatte kalihaltiges Wasser verdampfen lässt, macht man sie in wenigen Tagen schon ebenso nitrithaltig, als sie, sich selbst überlassen, erst in viel grössern Zeiträumen es wird.

Auf die Frage, wie oder aus was unter den erwähnten Umständen das salpetrichtsaure Ammoniak sich bilde, weiss ich keine andere Antwort zu geben als diejenige, welche schon oben angedeutet worden. Ich halte nemlich dafür, dass atmosphärischer Stickstoff mit verdampfendem Wasser unmittelbar zu diesem Salze sich vereinige und bin der Meinung, dass diese Nitritbildung, nur auf diese, und keine andere Weise denkbar sei. Gegenüber einer bessern Erklärung werde ich jedoch meine jetzige Ansicht

gerne fallen lassen. Möglich ist zwar, dass der atmosphäriche Sauerstoff dabei eine Rolle spiele, obgleich schwer einzusehen ist, welche. Würde diess nicht der Fall sein, so müsste bei der Verdampfung des Wassers in reinem Stickgas ebenfalls Ammoniak entstehen, worüber spätere Versuche Aufklärung geben werden. Ob dieses Salz auch bei der blossen Berührung des flüssigen Wassers mit atmosphärischer Luft gebildet werde oder diess nicht geschehe, und die Verdampfung jener Flüssigkeit eine Conditio sine quo non der Nitriterzeugung sei, darüber wage ich noch nicht zu entscheiden. Thatsache ist, dass kleine Mengen Wassers, welche ich schon seit Wochen in verschlossenen Gefässen und bei merklich gleichbleibender Temperatur mit viel atmosphärischer Luft habe zusammen stehen lassen, noch kein Nitrit in sich entdecken lassen. Auch über diesen theoretisch nicht unwichtigen Punkt werden spätere Untersuchungen den wünschbaren Aufschluss gewähren.

Wenn nun obigen Angaben gemäss nicht daran zu zweifeln ist, dass unter dem Einflusse der Wärme aus Wasser und atmosphärischer Luft salpetrichtsaures Ammoniak gebildet wird, so versteht es sich von selbst, dass auch bei der Verbrennung der Körper in der gewöhnlichen Atmosphäre dieses Salz entstehe, weil bei derselben alle Bedingungen für eine solche Nitriterzeugung erfüllt sind. Vorhandensein von Wasser, atmosphärischer Luft und Wärme.

Schon der fein beobachtende Theodor von Saussüre fand, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffes in stickgashaltigem Sauerstoff ausser der salpetrichten Säure, welche der Genfer Chemiker für Salpetersäure hielt, auch Ammoniak sich erzeuge und in einer im Jahre 1845 von mir veröffentlichten akademischen Festschrift „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft“ zeigte ich, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, Fette u. s. w. eine oxidirende Materie ent-

stehe, welche unter geeigneten Umständen die Indigolösung zerstören, aus dem Jodkalium Jod abzuscheiden und noch andere Oxidationswirkungen hervorzubringen vermöge. Da ich zu jener Zeit die so empfindlichen Reagentien auf die Nitrite noch nicht gefunden hatte, welche mir jetzt zu Gebote stehen, so musste ich damals auch unentschieden lassen, ob die fragliche oxidirende Materie salpetrichte Säure, was ich für möglich erklärte, oder etwas anderes sei. Heute, da wir in dieser Hinsicht so feine und zuverlässige Untersuchungsmittel besitzen, ist es leicht, die bei der besagten Verbrennung stattfindende Nitribitldung auf das Ueberzeugenste nachzuweisen und nach meinen Erfahrungen eignet sich hiefür am besten dieHolzkohle. Zu diesem Behufe bediene ich mich eines cylindrischen, aus Eisenblech verfertigten Ofens von etwa 2′ Höhe und 9″ Breite, unten mit einem Roste und mehrern Oeffnungen versehen, durch welche die äussere Luft in den Brennraum strömen kann. Das obere Ende des Ofens ist mit einem Deckel verschliessbar und etwa 2″ unterhalb desselben befindet sich ein 4″ langes und 1″ weites, wagrecht eingesetztes Rohr, durch welches der erhitzte Luftstrom austritt.

Leitet man Letztern in eine geräumige Vorlage, etwa 100 Gramm Wassers enthaltend, so wird diese Flüssigkeit schon nach einer Viertelstunde so viel Ammoniaknitrit aufgenommen haben, dass sie, mit SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister sofort deutlich bläut, wie auch die übrigen Reactionen dieses Salzes hervorbringt. Lässt man den erhitzten Luftstrom einige Stunden lang in die kühl gehaltene Vorlage treten, so wird das darin enthaltene Wasser mit dem besagten Ammoniaksalze so stark beladen sein, dass es die Nitrit-Reactionen in augenfälligster Weise verursacht: tiefste Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, deutlichste Entbindung von Ammoniak durch Kalihydrat u. s. w. Ich muss jedoch beifügen, dass, um ein solches

Ergebniss zu erhalten, das Kohlenfeuer nicht zu heftig, d. h. der obere Theil des Ofens nicht zu stark erhizt sein darf, weil sonst das gebildete Ammoniaknitrit wieder zum grössten Theile, wo nicht gänzlich zerstört würde. Man darf desshalb nicht mehr Kohlen auf einmal anwenden, als nöthig die Verbrennung derselben zu unterhalten und mit dem bezeichneten Umstande hangt ohne Zweifel auch die von mir beobachtete Thatsache zusammen, dass anfänglich, wo der obere Theil des Ofens noch wenig erhizt ist, mehr Nitrit erhalten wird als später.

Um sich in einfachster Weise zu überzeugen, dass auch bei der Verbrennung der Fette, des Leuchtgases u. s. w. salpetrichtsaures Ammoniak gebildet wird, hänge man ein reines, mit destilirtem Wasser getränktes Badeschwämmchen in gehöriger Entfernung über der Flamme solcher verbrennenden Materien z. B. über den Zylinder einer gewöhnlichen Zimmerlampe auf. Hat sich das Schwämmchen nur eine Viertelstunde unter diesen Umständen befunden, so wird das aus ihm gepresste Wasser den angesäuerten Jodkalium schon auf das Deutlichste bläuen u. s. w.

Dass bei der Verbrennung des Holzes ebenfalls Ammoniaknitrit entstehe, versteht sich von selbst und es gehen in der That nicht geringe Mengen dieses Salzes durch die Schornsteine, welche den von der Verbrennung dieses Materiales herrührenden Rauch abführen. Um mich hievon zu überzeugen, liess ich einen grossen, mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm zwölf Stunden lang in dem höhern Theile des Rauchfanges unseres Museums hängen, wo nur Holz als Brennmaterial benützt wird; derselbe hierauf ausgepresst, lieferte eine neutrale bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche die Reactionen des Ammoniaknitrites in einem ausgezeichneten Grade hervorbrachte.

Auch bei der Verbrennung der Steinkohlen bildet sich das besagte Salz; da dieselben aber immer Schwefelkies

einschliessen, so tritt dabei schweflichte Säure auf, welche mit dem salpetrichtsauren Ammoniak nicht zusammen bestehen kann. Es bildet sich unter diesen Umständen Schwefelsäure, welche mit dem Ammoniak verbunden durch den Schornstein geht. Je nachdem die Steinkohlen mehr oder weniger Schwefeleisen führen, je nachdem wird auch der bei ihrer Verbrennung erzeugte Rauch entweder gar kein Ammoniaknitrit, oder davon weniger oder mehr, immer aber schwefelsaures Ammoniak enthalten. In einem Schornstein, durch welchen der Rauch eines Steinkohlenfeuers abgeführt wird, liess ich ebenfalls einen mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm einen halben Tag lang hängen und fand, dass das aus ihm gepresste Wasser merkliche Mengen Ammoniaksulfates, aber auch noch einiges Ammoniaknitrit enthielt.

Unschwer begreift sich, dass bei der Verbrennung gewisser Körper kein salpetrichtsaures Ammoniak zum Vorschein kommen kann, auch wenn das Salz dabei gebildet würde und dieser Fall eintreten muss, wenn das brennbare Element mit dem Sauerstoff eine kräftige Säure erzeugt; denn unter solchen Umständen wird die Letztere mit dem Ammoniak des gleichzeitig entstehenden Nitrites sich verbinden und aus diesem Salze die salpetrichte Säure austreiben.

Einen Körper dieser Art haben wir im Phosphor, welcher bekanntlich bei seiner Verbrennung in atmosphärischer Luft zu Phosphorsäure oxidirt wird. Bildet sich nun bei der Verbrennung dieses Stoffes in wasserhaltiger atmosphärischer Luft wirklich einiges Ammoniaknitrit, so wird die unter diesen Umständen entstehende Phosphorsäure auch etwas Ammoniak enthalten müssen und die Erfahrung lehrt, dass dem wirklich so ist. Verbrennt man je auf einmal ein kleines Stückchen Phosphors innerhalb einer grossen mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasglocke, die auf einem

mit reinem Wasser bedeckten Porcellanteller steht und wird diese Verbrennung so oft wiederholt, bis das Wasser des Tellers stark sauer geworden, so entbindet aus dieser Flüssigkeit das Kalihydrat noch deutlich nachweisbare Mengen von Ammoniak. Rührt aber dieses an PO_5 gebundene Ammoniak von dem bei der Verbrennung aus wasserhaltiger Luft gebildeten Ammoniaknitrit her, so wird NO_3 durch die Phosphorsäure als NO_2 und NO_4 ausgeschieden werden, spurweise wenigstens in der Glocke sich verbreitend. Und dem ist auch so, wie ich aus der Thatsache schliesse, dass ein mit Wasser benetzter Streifen Ozonpapieres, in dem obern Theile der Glocke aufgehangen, sich deutlich bläut, nachdem in derselben mehrere Male kleine Stückchen Phosphor verbrannt worden sind. Wie man aber leicht einsieht, kann auch einem Theile der unter diesen Umständen gebildeten salpetrichten Säure sein Sauerstoffgehalt von dem in Verbrennung begriffenen Phosphor entzogen werden.

Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft nicht nur ammoniakhaltige Phosphorsäure (man sehe meine frühern Mittheilungen), sondern auch unzersetztes Ammoniaknitrit erhalten wird, scheint mir eine leicht erklärliche Thatsache zu sein. Indem das Wasser, welches den in langsamer Verbrennung begriffenen Phosphor benetzt, als Dampf in die umgebende Luft tritt, findet wie bei jeder in der Atmosphäre erfolgenden Wasserverdampfung die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes statt, welches Salz theils als weisser Qualm in dem Verbrennungsgefäss sich verbreitet und desshalb auch hier durch wasserhaltige Schwämme sich auffangen lässt, theils von dem den Phosphor umspülenden Wasser aufgenommen wird, um aber sofort durch die in dieser Flüssigkeit vorhandene Phosphorsäure unter Ausscheidung von NO_3 wieder zersetzt zu werden, wie diess die Thatsache beweist, dass die besagte Flüssigkeit, nachdem sie einige Zeit

mit dem langsam verbrennenden Phosphor in Berührung gestanden, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut und durch Kalihydrat nachweisbare Mengen von Ammoniak aus sich entbinden lässt. Auch ist klar, dass ein Theil der bei der raschen Verbrennung des Phosphors gebildeten Ammoniaknitrites durch die hiebei entstehende Hitze wieder zerstört werden muss, welcher ungünstige Umstand bei der langsamen Verbrennung nicht obwaltet.

Bekanntlich fängt das in mancher Beziehung dem Phosphor so ähnliche Arsen an, bei einer Temperatur von 200° in der atmosphärischen Luft langsam zu verbrennen und im Dunkeln zu leuchten. Meine Versuche zeigen nun, dass bei dieser Verbrennung merkliche Mengen Ammoniakes gebildet werden, wie aus folgenden Angaben erhellen wird Hat man ein haselnussgrosses Stück Arsens so stark erhitzt, dass es zu rauchen beginnt und den bekannten knoblauchähnlichen Geruch entwickelt, so bringe man dasselbe unter eine geräumige, mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasglocke, welche auf einen mit Wasser bedeckten Porcellanteller gestellt wird. Da nach einiger Zeit diese Verbrennung aufhört, so fache man dieselbe durch Erhitzung des Arsens immer wieder an und hat man sie auf diese Weise einige Stunden unterhalten, so wird das nun sauer reagirende Wasser nicht nur arsenichte Säure nebst einiger Arsensäure, sondern auch noch nachweisbare Mengen Ammoniakes enthalten, wie daraus erhellt, dass feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Fläschchen aufgehangen, in welchem das besagte Wasser mit Kalihydrat zusammengebracht worden, bald auf das Stärkste sich bräunt, um beim Trocknen wieder gelb zu werden u. s. w. NO_3' ist in dieser Flüssigkeit nicht enthalten, wie ich auch kein solches in der Verbrennungsglocke auffinden konnte, woraus wahrscheinlich wird, dass dasselbe unmittelbar nach seiner Entstehung, sei es durch das verbrennende Metall selbst oder die entstandene

arsenichte Säure sofort wieder zerstört werde, womit auch die Bildung der kleinen Menge von Arsensäure zusammenhängen dürfte, welche sich in der besagten Flüssigkeit vorfindet.

Selbst der Schwefel scheint keine Ausnahme von der Regel zu machen; denn ich finde in dem Wasser, über welchem derselbe in atmosphärischer Luft verbrannt worden, ausser SO_2 und kleinen Mengen SO_3 auch noch erkennbare Spuren von Ammoniak, wie ich letzteres auch spurweise in aller englischen Schwefelsäure angetroffen, welche ich bis jetzt untersucht habe.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss bei der Verbrennung so verschiedenartiger Materien in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrichtsaures Ammoniak entsteht, so wird es wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein können, dass dieses Salz bei jeder Verbrennung, die unter den erwähnten Umständen stattfindet, erzeugt werde, wenn auch in manchen Fällen aus Nebengründen nur die Basis desselben zum Vorschein kommt. Ich wiederhole jedoch, dass nach meinem Dafürhalten diese Nitritbildung mit der Verbrennung als solcher nichts zu thun habe und und jene nur durch die Verbrennungswärme begünstigt werde.

Am Schlusse dieser Mittheilung dürfte es am Orte sein, noch einige chemischen Vorgänge zu besprechen, welche mir in engster Verknüpfung mit den oben beschriebenen Thatsachen zu stehen scheinen, wie auch aus den Letztern einige allgemeinen Folgerungen zu ziehen. Vor allem dürfte die sogenannte spontane Nitrification hieher gehören, welcher Vorgang noch weit davon entfernt ist, vollständig verstanden zu sein. Die heutige Meinung der Chemiker geht bekanntlich dahin, dass die Salpetersäure der in der Natur vorkommenden Nitrate vorzugsweise aus der durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidation des

von stickstoffhaltigen organischen Materien herrührenden Ammoniakes hervorgegangen sei und der Stickstoff der Atmosphäre mit der Nitrification nichts zu thun habe.

Wenn es nun auch gewiss ist, dass aus Ammoniak salpetrichte Säure und Salpetersäure entstehen und dasselbe somit zur spontanen Nitrification beitragen kann, so berechtiget die von mir ermittelte Thatsache, dass bei jeder in der atmosphärischen Luft stattfindenden Wasserverdampfung salpetrichtsaures Ammoniak entsteht, zu der Annahme, dass das in dieser Weise entstandene Salz bei der freiwilligen Salpeterbildung eine grosse — wohl die Hauptrolle spiele und dieser chemische Vorgang viel häufiger und umfangsreicher sei, als man bisher geglaubt hat.

Da es wohl keine Stelle auf der Erde gibt, wo nicht fortwährend Wasser in die atmosphärische Luft verdampfte, so muss den oben erwähnten Thatsachen zufolge auch überall auf der Oberfläche der Erde salpetrichtsaures Ammoniak gebildet werden, und trifft dieses Salz mit alkalischen Basen: Kali, Natron u. s. w. zusammen, so entsteht zunächst Kalinitrit*) u. s. w., welche, der fortwährend ozonhaltigen Luft ausgesetzt, allmählig in Nitrate sich verwandeln.

In unsern regenreichen Gegenden können natürlich diese Salze ihrer leichten Löslichkeit halber im Freien nicht merk-

---

*) Ich finde das käufliche Kalihydrat, selbst wenn es für chemisch rein ausgegeben wird, in der Regel mit noch nachweisbaren Mengen Nitrites verunreiniget, eine Thatsache, welche ihren Grund ohne Zweifel in dem salpetrichtsauren Ammoniak hat, das sich immer bei der Verdampfung der Kalilösung an der Luft bildet. Um diesen Nitritgehalt nachzuweisen, löse man das zu prüfende Kalihydrat in Wasser auf, übersäuere dasselbe mit verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und füge einige Tropfen Stärkekleisters zu. Sind in dem Kali auch nur Spuren von Nitrit enthalten, so wird sich das Gemisch noch deutlich bläuen, im Falle der Abwesenheit dieses Salzes aber farblos bleiben.

lich sich anhäufen, da sie nach Massgabe ihrer Bildung immer wieder vom atmosphärischen Wasser weggewaschen werden, woher es auch kommt, dass kaum ein Quell-, Fluss-, Seewasser u. s. w. angetroffen wird, in welchem nicht Spuren eines Nitrates sich nachweisen liessen. Anders verhält es sich hiemit in tropischen Ländern, wie z. B. in einigen Theilen Ostindiens, wo Monate lang ununterbrochen trockenes Wetter herrscht und grosse Strecken eines lockern kalihaltigen Bodens sich befinden, mit welchen die rauhen Seiten der oben erwähnten aus Kaliglas bestehenden Deckplatten verglichen werden könnten. Desshalb ist es auch möglich, dass daselbst merkliche Mengen Salpeters, in der vorhin erwähnten Weise gebildet, so stark sich anhäufen, dass das Salz sich ausbeuten lässt, wie diess auch in Wirklichkeit geschieht. Versteht sich von selbst, dass unter geeigneten Umständen das bei der Wasserverdampfung gleichzeitig mit der salpetrichten Säure entstehende Ammoniak ebenfalls zur Salpeterbildung beitragen und desshalb die Säure spontan gebildeter Nitrate einen doppelten Ursprung haben kann.

Aus voranstehender Erörterung geht somit hervor, dass zur Bildung salpetersaurer Salze das Vorhandensein ammoniakerzeugender Materien keineswegs eine „Conditio sine qua non“ sei, was mit der Thatsache im Einklange steht, dass an gewissen Oertlichkeiten, wie z. B. in einigen Theilen Bengalens, beträchtliche Mengen Kalisalpeters unter Umständen entstehen, welche die Annahme: es verdanke die Säure dieses Salzes ihren Ursprung stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nach meinem Dafürhalten unzulässig machen.

Die Frage, ob die Nitritbildung, welche bei der in atmosphärischer Luft erfolgenden Verdampfung des Wassers stattfindet, eine praktische Anwendung zum Behufe der Salpetererzeugung im Grossen gestatte, will ich vorerst noch

unerörtert lassen; bei der Wichtigkeit, welche namentlich die Salpetersäure und deren Kalisalz erlangt haben und in Betracht des Umstandes, dass Wasser und Luft, diese Quellen jener Säure, nichts kosten, dürfte man aber wohl früher oder später ernsthaft daran denken, auf dem Wege der Kunst ein Salz darzustellen, dessen Erzeugung man bisher der Natur überlassen musste und auf welchem ein wesentlicher Theil der heutigen Kriegsführung beruht.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlasse einer andern Thatsache zu gedenken, die bis jetzt noch ein chemisches Räthsel geblieben ist, sich aber nun nach meinem Ermessen leicht erklären lässt. Bekannt ist, dass in der Nähe von Vulkanen jeweilen Salmiak vorkommt unter Umständen, welche die Annahme ausschliessen, dass das Ammoniak dieses Salzes von organischen stickstoffhaltigen Materien abstamme, und beim letzten Ausbruch des Vesuvs hat Herr Deville an einigen Oertlichkeiten des besagten Berges wieder Chlorammonium angetroffen.

Wie ich glaube, enthalten die oben besprochenen Thatsachen den Schlüssel zum Verständnisse des Vorkommens dieses Salzes in vulkanischer Nachbarschaft. Dass an manchen Stellen des Vesuvs salzsaures Gas in merklicher Menge sich entwickelt, ist eine neuerdings wieder von dem vorhin genannten französischen Gelehrten bestätigte Thatsache; auch fehlt es im Vulkan nicht an Wasser, das dampfförmig in die Luft tritt, weshalb unter diesen Umständen salpetrichtsaures Ammoniak entstehen muss. Trifft nun mit diesem Salze gasförmige Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich selbstverständlich der Salmiak gerade so, wie er in Papierstreifen entsteht, welche, mit salzsäurehaltigem Wasser getränkt, einige Zeit über dem Dampfe gehangen, den man in einem offenen Gefässe durch Erhitzung des Wassers entwickelt.

Eine gewiss nicht unwichtige Beziehung bietet die be-

sprochene Nitritbildung zur Pflanzenwelt dar. Es wird von den Chemikern jetzt wohl allgemein angenommen, dass der freie Stickstoff von den Pflanzen nicht aufgenommen werden könne und dieses Element in einem bestimmten Verbindungszustande sich befinden müsse, um aneignungsfähig zu sein und wie bekannt, betrachtet man vorzugsweise das Ammoniak als eine solche Stickstoffverbindung, zu welcher Manche auch noch die an eine Basis gebundene salpetrichte Säure und Salpetersäure zählen. Wenn nun dem wirklich so ist, so würde das bei der Wasserverdampfung entstehende Ammoniaknitrit durch seine Säure und Basis der Pflanze assimilirbaren Stickstoff darbieten. Da nun aus jedem lebenden Gewächs fortwährend Wasser in Berührung mit der atmosphärischen Luft verdampft, so ist dasselbe schon an und für sich ein Nitritbilder, d. h. bereitet sich selbst wenigstens einen Theil seiner Stickstoffnahrung, wozu noch kommt, dass auch der Boden, auf welchem die Pflanze steht, eine Bildungsstätte des Ammoniaksalzes ist. Ueberdiess wird ihr dasselbe noch durch das Regenwasser zugeführt, so dass es mir scheint, als ob jede Pflanze auf den bezeichneten Wegen mehr als genug aneignungsfähigen Stickstoff erhalte. Desshalb bin ich auch stark geneigt, meinem Freunde Liebig Recht zu geben, wenn er behauptet, dass das Düngen nur der mineralischen Bestandtheile halber, welche die Culturpflanzen zu ihrer möglichst vollkommenen Ausbildung bedürfen, nothwendig sei, nicht aber um dieselben auch noch mit Stickstoff zu versorgen. — Obgleich mir kein Urtheil über chemisch-physiologische Fragen zukommt, so will ich es doch wagen, eine Vermuthung über die Stickstoffnahrung der Pflanzen hier auszusprechen. Die Thatsache, dass das salpetrichtsaure Ammoniak eben so leicht in Stickstoff und Wasser sich umsetzt, als es aus diesen beiden Materien gebildet wird, dürfte es wahrscheinlich machen, dass die Pflanzen den für sie nöthigen Stickstoff nur aus einer Quelle

nämlich aus dem Ammoniaknitrit schöpfen, welches Salz obigen Angaben gemäss unaufhörlich auf ihnen selbst, wie auch in ihrer unmittelbarer Nähe in Folge der Wasserverdampfung erzeugt wird. Zur Umsetzung dieser Verbindung in N und HO, oder was auf das Gleiche hinausläuft, zur Entziehung des Stickstoffes des Salzes bedarf es einer Kraft geringer als diejenige, welche zur Zersetzung irgend eines andern Nitrites oder Nitrates, oder überhaupt einer stickstoffhaltigen Materie, welche bei der Ernährung der Pflanzen in Betracht kommen kann, erfordert wird. Um bildlich zu reden, haben dieselben desshalb im Ammoniaknitrite die verdaulichste Stickstoffspeise, welche ihnen geboten werden kann oder brauchen sie sich am wenigsten anzustrengen, um aus dem genannten Salze das für sie nöthige Element sich anzueignen.

Ueberdiess ist bei der vorliegenden Frage auch noch der Umstand der Berücksichtigung werth, dass nur Wasser als Rest bliebe, wenn die Pflanze dem salpetrichsauren Salze seinen Stickstoffgehalt entzöge, welches Wasser für sie völlig unschädlich oder selbst zur stofflichen Aneignung verwendbar sein würde. Es wäre somit auch in dieser Hinsicht keine andere Stickstoffverbindung mit dem Ammoniaknitrit als Stickstoffnahrung für die Pflanzenwelt vergleichbar.

Wenn es nun mit der allgemeinen Annahme der Chemiker, dass die Pflanzen ihren Kohlenstoff nur aus der Kohlensäure und keiner andern kohlenstoffhaltigen Verbindung ziehen können, seine Richtigkeit hat, und ich sollte denken, dass sich nicht viel dagegen sagen liesse, so scheint es mir schon an und für sich wahrscheinlich zu sein, dass auch bezüglich des Stickstoffes eine ähnliche Beschränkung stattfinde, d. h. es auch nur eine einzige Verbindung gebe, welche die Pflanzen mit Stickstoff versorgen und aus den vorhin angegebenen Gründen dürfte diese Verbindung eben das Ammoniaknitrit sein. Da die Natur ihre Zwecke immer

mit den einfachsten Mitteln zu erreichen weiss, so ist es auch sehr wohl möglich, dass die drei überall verbreiteten Materien: die Kohlensäure, das Wasser und das salpetrichtsaure Ammoniak die einzigen Quellen sind, aus welchen die Pflanzen ihren ganzen Bedarf an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beziehen. Wie dem aber auch sein möge, höchst wahrscheinlich ist, wo nicht gewiss, dass bei der Pflanzenernährung das Ammoniaknitrit, welches sich in Folge der Wasserverdampfung bildet, eine wichtige Rolle spiele.

VII.

Ueber das Vorkommen des salpetrichtsauren Ammoniakes in thierischen Flüssigkeiten.

Meines Wissens ist bis jetzt noch in keiner thierischen Flüssigkeit irgend ein salpetrichtsaures Salz aufgefunden worden, ohne Zweifel schon desshalb, weil man kein solches darin vermuthete, aber auch noch aus dem bisherigen Mangel gehörig empfindlicher und sicherer Reagentien auf die genannten Salze.

Die Leichtigkeit, mit der, gemäss den in veranstehender Abhandlung enthaltenen Angaben, das Ammoniaknitrit aus Wasser und atmosphärischem Stickstoff sich bildet, gab der Vermuthung Raum, dass auch im Thierkörper dieses Salz entstehen dürfte und wie die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen zeigen werden, verhält sich die Sache auch so.

Zunächst will ich bemerken, dass bis jetzt nur der menschliche Speichel und Nasenschleim von mir auf das besagte Ammoniaksalz geprüft worden sind und zunächst mein eigener Körper das zu diesen Versuchen nöthige Material geliefert hat.

Einige Gramme meines Speichels, mit einigen Tropfen verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure versetzt, bläut in der Regel den Jodkaliumkleister rasch bis zur Undurchsichtigkeit tief, ich darf aber nicht unerwähnt lassen, dass zu verschiedenen Zeiten diese Reaction verschieden stark ausfällt. So weit bis jetzt meine Beobachtungen reichen, kann ich sagen, dass der des Morgens von wir ergossene Speichel am stärksten und der abendliche am schwächsten sich bläut. Natürlich habe ich auch den Speichel anderer Personen verschiedenen Alters und Geschlechtes untersucht und gefunden, dass derselbe mit Bezug auf die Stärke der Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters sehr verschieden sich verhalte. Der Speichel der einen Personen brachte eine tiefe Färbung, derjenige anderer nur eine schwache oder auch wohl gar keine Wirkung hervor, so dass es scheint, der Nitritgehalt des Speichels sei nicht nur bei verschiedenen Individuen, sondern auch zu verschiedenen Zeiten bei einer und eben derselben Person verschieden. Da bekanntlich der menschliche Speichel auch Rhodankalium enthält und angenommen wird, es sei darin die Menge dieses Salzes veränderlich, so könnte es sein, dass die besagte Verschiedenheit des Nitritgehaltes nur eine scheinbare wäre; denn ich finde, dass gelöstes Rhodankalium die wässrige Jodstärke entbläut, oder was das Gleiche ist, dass der Speichel, der den ungesäuerten Jodkaliumkleister für sich auf das Stärkste färbt, diess nicht mehr thut, wenn ihm vorher ein wenig Rhodankaliumlösung zugefügt worden. Möglicher Weise könnte der Gehalt des Speichels an beiden Salzen in jedem Individuum einer Veränderung unterworfen sein und also auch der Fall eintreten, dass in diesem Secret entweder mehr oder gerade so viel Rhodankalium enthalten wäre als nöthig, die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen Nitrites auf den angesäuerten Jodkalium-

kleister aufzuheben, in welchen Fällen es den Anschein hätte, als ob gar kein Nirtrit im Speichel sich vorfände.

Kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass ich die erwähnte Bläuung als eine Wirkung der salpetrichten Säure betrachte, welche durch die Schwefelsäure aus dem im Speichel enthaltenen Nitrit in Freiheit gesetzt wird. Was nun die Basis betrifft, an welche NO_3 in dieser Flüssigkeit gebunden ist, so kann wohl kaum daran gezweifelt werden, dass sie Ammoniak sei. Wird nämlich ein Streifen befeuchteten Curcumapapieres in einem Fläschchen aufgehangen, dessen Boden mit frischem Speichel und einem Stück Kalihydrates bedeckt ist, so wird er rasch tiefbraun gefärbt, um beim Trocknen wieder gelb zu werden, und führt man ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen in das gleiche Gefäss ein, so bilden sich in augenfälligster Weise die wohl bekannten das Ammoniak kennzeichnenden Nebel. Aehnlich dem Speichel verhält sich der Nasenschleim, welcher mit angesäuertem Jodkaliumkleister zusammengerührt, ein bald tiefgebläutes Gemeng bildet und mit Kalihydrat in Berührung gesetzt, noch nachweisbare Mengen Amoniakes entbindet. Möglicher Weise könnte auch der Harn schon merkliche Mengen Nitrites enthalten, ohne dass er desshalb den sonst so empfindlichen Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte; denn nach den Beobachtungen des Herrn Pettenkofer, welche ich vollkommen bestätigen kann, besitzt der frisch gelassene Harn in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, die wässrige Jodstärke zu entfärben. Mit andern Untersuchungen beschäftiget, habe ich nicht die Zeit gefunden, diesem Gegenstande weiter nachzugehen und darüber nur so viel ermittelt, dass mit einigem Kali versetzter Harn beim Eindampfen einen Rückstand liefert, aus welchem Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, die den in sie gehaltenen Jodkaliumkleister noch tief bläuen und Indigopapier bleichen, welche Wirkungen wohl von salpetrichter

Säure herrühren könnten. Es ist aber auch möglich, dass dieselben durch einen kleinen Nitratgehalt des Urins veranlasst würden, aus welchem Salze bei Anwesenheit alkalischer Chlormetalle die Schwefelsäure freies Chlor und Untersalpetersäure entbindet. Wahrscheinlich findet sich im Schweiss ebenfalls Ammoniaknitrit. vor.

Ob das Vorkommen des Ammoniaknitrites in den genannten thierischen Flüssigkeiten irgend welche physiologische Bedeutung habe, darüber steht mir kein Urtheil zu und eben so wenig darf ich mir die Beantwortung der Frage erlauben, welchen Ursprung dieses salpetrichtsaure Ammoniak habe. Möglich ist, dass das genannte Salz, wie diess in so vielen andern Fällen geschieht, ganz einfach aus Wasser und atmosphärischem Stickstoffe hervorgeht, möglich, dass es in anderer Weise entsteht, obwohl ich geneigt bin, das Erstere für das Wahrscheinlichste zu halten.

Nachträgliche Angaben über die Bildung alkalischer Nitrite.

In dem voranstehenden Aufsatze „Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes u. s. w." ist schon erwähnt worden, dass bei der Verdampfung kalihaltigen Wassers in der atmosphärischen Luft Kalinitrit sich bilde und obwohl die Sache selbstverständlich ist, will ich nachträglich doch noch bemerken, dass beim Trocknen angefeuchteten Kalihydrates oder der Kalkmilch in freier Luft salpetrichtsaurer Kalk entsteht. Selbst in dem gebrannten Kalke, den man in der Luft zerfallen lässt, finden sich nachweisbare Mengen des genannten Salzes vor und zwar um so grössere, wenn auch an sich sehr klein, je länger derselbe an der freien Luft gestanden hat. Versteht sich von selbst, dass die salpetrichte Säure dieses Nitrites aus dem salpetrichtsauren Ammoniak herstammt, welches sich bei der Verdampfung des Wassers gebildet.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

DRITTER THEIL.

IN VIER HEFTEN.

MIT FÜNF TAFELN.

BASEL.
SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1863.

INHALT.

Anatomie. Prof. W. His: Ueber den Bau der Lymphdrüsen. 3.

Prof. Dr. Ch. Aeby: Bemerkungen über die Bildung des Schädels und der Extremitäten im Menschengeschlechte. 535.

Palaeontologie. Prof. L. Rütimeyer: Beiträge zur miocenen Fauna der Schweiz. 12. Beiträge zur Kenntniss der fossilen Pferde und zur vergleichenden Odontographie der Hufthiere überhaupt. 558.

Mathematik. Hermann Kinkelin: Ueber harmonische Reihen. 18. Zur Theorie des Prismoides. 504. Das Buch der drei Brüder. 511.

Physik. Dr. Fr. Burckhardt: Die Empfindlichkeit des Augenpaares für Doppelbilder. 33. Ueber Contrastfarben. 445.

Meteorologie. Rathsherr P. Merian: Meteorologische Uebersicht des Jahres 1860. 45. Meteorologische Uebersicht des Jahres 1861. 463.

Geologie. Rathsherr P. Merian: Verschiedene Mittheilungen. 48.

Pfarrer R. Cartier: Der obere Jura zu Oberbuchsiten; eine geologische Skizze. 48.

Prof. Alex. Müller: Vorlegung der geognostischen Karte des Kantons Basel und der angrenzenden Gebiete. 65. Ueber die Wiesenbergkette im Basler Jura. 490.

Chemie. Prof. C. F. Schoenbein: Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff oder das Antozon. 155. Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath. 165. Ueber die Nitrification. 177. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrichte Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate. 178. Ueber das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffes zu den Nitriten. 181. Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite. 188. Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxide des Kupfers und des Nickels. 195. Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes aus Luft und Wasser. 202. Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss der Electricität. 209. Notiz über das Vorkommen von Nitriten in der Natur. 216. Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes und der einfachen Salzbildner. 220. Ueber das Verhalten des Chlores, Bromes und Jodes zu dem wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxiden. 220. Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung

freien Kalis zu schützen. 230. Ueber das Verhalten der Superoxide des Wasserstoffes und Bariums zum Jod und Jodstickstoff. 233. Ueber das Verhalten des Jodes zum Stärkekleister und reinem Wasser bei höherer Temperatur. 240. Ueber das Verhalten des Weingeistaldehydes zum Sauerstoff. 244. Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachten Trennungswirkungen. 249. Ueber die allotropen Zustände des Sauerstoffes. 299. Ueber die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege. 305. Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffes. 317. Ueber das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffsuperoxid. 336. Ueber einige neuen höchst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid. 339. Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniakes aus Wasser und atmosphärischer Luft. 342. Ueber das Vorkommen des salpetrichtsauren Ammoniakes in thierischen Flüssigkeiten. 364. Nachträgliche Angaben über die Bildung alkalischer Nitrite. 367. Ueber das Vorkommen salpetricht- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt. 371. Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Jodes, Bromes und Chlores. 382. Ueber die Veränderung der Farbe der Indigolösung, durch die löslichen Quecksilberoxidsalze verursacht. 397. Einige Notizen über das Chlorbrom. 398. Ueber den Einfluss der schwefligten Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxidsalze, der Chlor-, Ueberchlor-, Salpeter-, Chromsäure und deren Salze. 401. Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe. 408. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei höhern Temperaturen. 416. Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff. 516. Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt. 697.

Dr. Friedr. Goppelsröder: Beiträge zum Studium der Salpeterbildungen. 255. Ueber ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen. 268. Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze. 426. Vorläufige Notiz über eine die Jodstärke-Reaktion maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen. 437.

Dr. Flückiger: Ueber die Koprolithen des Bonebed. 275.

Botanik. Dr. Paul Reinsch: Die Kryptogamenflora des baslerischen, sowie eines Theiles des angrenzenden bernischen und solothurnischen Jura. 465.

Dr. H. Christ: Uebersicht der Europäischen Abietineen (Pinus Linn.) 541.

Geschenke an das naturwissenschaftliche Museum. 281. 722.

Verzeichniss der Mitglieder der naturforschenden Gesellschaft in Basel im Jahr 1863. 710.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

DRITTER THEIL. VIERTES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1863.

CHEMIE.

Vom Juli 1862 bis zum Februar 1863 sind von Herrn Professor Schönbein der Gesellschaft nachstehende Mittheilungen gemacht worden.

I.

Ueber das Vorkommen salpetricht- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Bildung der Nitrite und namentlich des salpetrichtsauren Ammoniakes liessen mich vermuthen, dass diese Salze auch in der Pflanzenwelt vorkommen würden, und die darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit einer solchen Vermuthung ausser Zweifel gestellt.

Unter allen von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zeichnet sich das Leontodon taraxacum durch seinen Nitritgehalt ganz besonders aus, wesshalb auch von ihm zuerst die Rede sein soll. Ein Gewichtstheil der frisch gepflückten und zerquetschten Blätter dieser Pflanze mit 100 Theilen reinen Wassers zusammen gestampft, ertheilt dieser Flüssigkeit die Eigenschaft, den mit SO_3 schwach angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen. Auch die frischen

Blätter von Lactuca sativa; Senecio vulgaris und erucæfolius; Lapsana communis; Sonchus oleraceus; Dactylis glommerata; Plantago major; Mentha piperita; Thymus serpyllum; Echium vulgare; Menispernum canadense; Magnolia obovata, discolor, yulan, glauca, macrophylla; Paulonia; Syringa vulgaris und vieler andern Pflanzen mehr liefern wässrige Auszüge, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort bläuen.

Sehr viele der verschiedenartigsten Gewächse sind so, dass der wässrige Auszug ihrer Blätter den besagten Kleister nicht im Mindesten bläut, aber bei längerem Stehen oder Maceriren mit den zerquetschten Blättern diese Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade erlangt. Als typisch hiefür können die frischen Blätter der Spinatia oleracea gelten, welche, klein zerhackt und mit Wasser 12—24 Stunden zusammengestellt, einen wässrigen Auszug liefern, welcher den gesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut. In ähnlicher Weise verhalten sich die Blätter von Datura stramonium; Hyosciamus niger; Conium maculatum; Nicotiana tabacum; Helianthus annuus; Papaver somniferum; Aristolochia sypho; Poa annua; Daucus carota; Beta vulgaris (Mangold) und hundert anderer Pflanzen mehr, welche zerquetscht und mit Wasser 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, tief bläuende Auszüge liefern.

Eine dritte und ebenfalls zahlreiche Gruppe von Pflanzen liefert Blätter, deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, diese Eigenschaft aber bald einbüssen, um sie jedoch bei längerer Maceration in einem noch viel höhern Grade wieder zu erlangen. Beispiele hievon sind die Blätter der Urtica dioica: Lactuca sativa; Sonchus oleraceus u. a. m. Stösst man die Blätter der Urtica mit Wasser zusammen und wird der erhaltene Auszug unverweilt mit angesäuer-

tem Jodkaliumkleister versetzt, so bläut sich das Gemisch augenblicklich; lässt man aber den Saft kaum eine Minute lang mit den zerquetschten Blättern zusammen stehen, so hat er schon sein Bläuungsvermögen verloren, um dasselbe jedoch nach mehrstündiger Maceration abermals zu erlangen. Ganz so verhalten sich die Blätter der Lactuca sativa, deren wässriger Auszug die gleichen Veränderungen etwas langsamer erleidet.

Was nun das Verhalten der Wurzel, des Stengels, Blattstieles und der Blüthe einer und eben derselben Pflanze betrifft, so ist dasselbe nicht selten gleich demjenigen ihrer Blätter, wovon Leontodon taraxacum als Beispiel gelten kann, deren sämmtliche Pflanzentheile stark bläuende wässrige Auszüge liefern. Nicht selten tritt aber auch der Fall ein, dass der eine Pflanzentheil anders als die übrigen sich verhält, wie z. B. Wurzel, Stengel und Blüthe von Origanum vulgare oder Verbena officinalis bläuende Auszüge liefern und die Blätter dieser Pflanzen es nicht thun, und bei Datura stramonium ist es nur der noch grüne Stechapfel, von dem ein solcher Auszug erhalten wird. Aehnliche Verhältnisse zeigen die Pflanzen, deren wässriger Blätterauszug erst durch längere Maceration das Bläuungsvermögen erlangen, d. h. nitrithaltig werden. Wurzel, Stengel u. s. w. von Beta vulgaris sind in diesem Falle.

Die getrockneten Blätter mancher Gewächse liefern eben so gut bläuende Auszüge, als diess die grünen thun, wie z. B. diejenigen von Leontodon, Dactylis glomerata u. a. m.; doch gibt es auch Pflanzen, deren Blätter ihren Nitritgehalt durch das Trocknen verlieren, wie z. B. diejenigen der Magnolien, Paulonia u. s. w. Frische Pflanzentheile, welche erst durch Maceration bläuende Auszüge geben, besitzen diese Eigenschaft auch im getrockneten Zustande, wie uns hievon wieder Wurzel, Stengel, Blatt u. s. w. von Beta vulgaris ein Beispiel liefern.

Der Nitritgehalt oder, was das gleiche ist, das Bläuungsvermögen der wässrigen Pflanzenauszüge geht in der Regel ohne äusseres Zuthun verloren, sei es, dass man dieselben sich selbst überlässt oder mit den Pflanzentheilen, aus welchen sie erhalten worden, längere Zeit zusammen stehen lässt. Der wässrige Auszug der frischen Blätter von Leontodon taraxacum, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden sich selbst überlassen, wird den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen. In der Siedhitze verliert der Saft sein Bläuungsvermögen beinahe augenblicklich, welche Veränderung auch die stark bläuenden Auszüge vieler andern Pflanzen erleiden. Der Saft der Blätter von Spinatia oleracea, durch Maceration bläuend geworden, verliert diese Eigenschaft ebenfalls wieder durch längeres Zusammenstehen mit der Blattsubstanz, und es ist hier die Bemerkung am Orte, dass durchschnittlich genommen die wässrigen und durch Maceration bläuend gewordenen Blätterauszüge rascher ihr Bläuungsvermögen einbüssen, als diess die Auszüge anderer Theile der gleichen Pflanze thun. So z. B. wird der wässrige Auszug der Stengel von Hyosciamus niger, der schon manche Wochen alt ist, immer noch durch den gesäuerten Jodkaliumkleister gebläut, während derjenige der Blätter schon nach wenigen Tagen sein Bläuungsvermögen eingebüsst hatte. Doch gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel, wovon uns die Datura stramonium ein Beispiel liefert, deren Blätter und Stengel durch Maceration Auszüge geben, welche, obwohl einen Monat alt, den gesäuerten Kleister noch immer gleich stark bläuen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Eigenschaft der erwähnten Pflanzenauszüge den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, einem Nitritgehalte derselben beizumessen ist, von dem ich mich durch zahlreiche Versuche auf das Genügendste überzeugt habe. Und aus der Thatsache, dass die Auszüge der einen Pflanzen sofort, diejenigen an-

derer erst nach längerer Maceration Bläuungsvermögen zeigen, darf man schliessen, dass in jenen Pflanzen irgend ein Nitrit schon fertig gebildet vorhanden sei, wie z. B. in den Blättern, Stengeln u. s. w. des Leontodon, in diesen Gewächsen aber durch Maceration entstehe, wie uns hiefür die Blätter von Poa annua, Hyosciamus u. s. w. ein Beispiel liefern.

Woher kommt aber das salpetrichtsaure Salz im letztern Falle? Ohne allen Zweifel aus den Nitraten, welche in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler Pflanzen enthalten sind und durch die gleichzeitig vorhandenen organischen Materien während der Maceration zu Nitriten reducirt werden, eine Wirkung, die nach meinen frühern Untersuchungen unorganische und organische Stoffe, z. B. Zink, Kadmium, Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. auf die gelösten Nitrate hervorzubringen vermögen.

Die schon etwas zäh gewordenen Stengel der in Saamen geschossenen Beta vulgaris oder Urtica dioica sind ganz besonders geeignet, über die fragliche Entstehungsweise der Nitrite uns Aufschluss zu geben, welche Stengel, klein zerschnitten und nur kurze Zeit mit Wasser zusammen gestanden, einen Auszug liefern, der für sich allein den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht im Mindesten bläut, diese Reaction aber hervorbringt, nachdem man ihn bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit mit Zink- oder Kadmiumspähnen hat in Berührung stehen lassen. Beinahe augenblicklich erfolgt die Bläuung des Auszuges durch den Jodkaliumkleister, wenn jener erst angesäuert und mit Zink in Berührung gesetzt wird, auf welche Weise in einer grossen Anzahl von Pflanzen die Anwesenheit von Nitraten sich sehr leicht nachweisen lässt.

Kaum dürfte es nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass die wässrigen Auszüge der trockenen Stengel u. s. w. von Beta vulgaris u. s. w. durch längere Maceration nitrit-

haltig werden. Da nach meinen Erfahrungen die genannten Metalle ungleich rascher reducirend auf die gelösten Nitrate einwirken, als diess organische Materien zu thun vermögen, so begreift sich leicht, dass jene so rasch dem Auszuge der Betastengel die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und eine ungleich längere Zeit erforderlich ist, damit das in dem besagten Auszug enthaltene Nitrat durch die darin vorhandenen organischen Materien zu Nitrit reducirt wird.

Wie erklärt sich aber das Verschwinden der Nitrite in den Pflanzensäften bei längerem Stehen? Dass diese Salze durch unorganische und organische Substanzen zerstört werden, habe ich früher schon angegeben. Da nun in den besagten Säften mancherlei organische Materien enthalten sind, so werden dieselben auch reducirend auf das vorhandene Nitrit einwirken, und selbstverständlich muss nach vollständiger Zerstörung dieses Salzes auch der Pflanzensaft die Eigenschaft verloren haben, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Ist aber in dem gleichen Safte neben dem schon fertig gebildeten Nitrit auch noch ein Nitrat vorhanden, wie z. B. in den Blättern der Urtica dioica, so verwandelt sich während der Maceration dieses Salz allmählig in Nitrit in Folge der fortdauernd reducirenden Wirkung der anwesenden organischen Materien, welches Salz bei hinreichend lang fortgesetzter Maceration ebenfalls wieder zerstört wird.

In vielen Fällen ist zu diesem Behufe nicht einmal eine längere Maceration der Blattsubstanz u. s. w. mit dem wässrigen Auszuge derselben nöthig und enthält diese, auch wenn klar filtrirt, schon so viel reducirende Materie gelöst, dass dieselbe nicht nur zur Umwandlung des Nitrates in Nitrit, sondern auch zur Zerstörung des letztern vollkommen hinreicht, in welchem Falle sich z. B. der wässrige Auszug der Blätter von Poa annua, Hyosciamus u. s. w.

befinden. Es ist weiter oben bemerkt, dass in der Regel die Blätterauszüge rascher als diejenigen der Stengel, Wurzeln u. s. w. ihren Nitritgehalt verlieren, welche Verschiedenheit des Verhaltens dem Umstande beizumessen ist, dass die erstern durchschnittlich reicher als die letztern an reducirenden organischen Materien sind. Mit diesem Unterschiede hängt ohne Zweifel auch die Thatsache zusammen, dass die Stengelauszüge in der Regel schwächer als diejenigen der Blätter gefärbt sind und jene mit der Zeit auch weniger stark sich färben und trüben, als es diese thun

Es fragt sich nun, an welche Basen NO_3 oder NO_5 in den Pflanzen gebunden ist. Bei der an und für sich geringen Menge der darin vorhandenen Nitrite und Nitrate und den vielartigen organischen Materien und sonstigen Säuren, welche gleichzeitig in den Pflanzensäften vorkommen, ist die Beantwortung dieser Frage nicht so leicht und bis jetzt weiss ich nur folgendes darüber zu sagen. Alle bis jetzt von mir untersuchten nitrit- oder nitrathaltigen Pflanzenauszüge enthalten noch nachweisbare Mengen von Ammoniak, wie ich daraus schliesse, dass dieselben in einem kleinen Fläschchen mit Kalihydrat zusammen gebracht, darüber aufgehangenes feuchtes Curcumapapier allmählig bräunen, oder einen mit farbloser Hämatoxylinlösung getränkten Papierstreifen violett färben. Je nach der Pflanzenart, aus welcher ein solcher Auszug stammt, sind die erwähnten Ammoniakreactionen stärker oder schwächer. So z. B zeigt der wässrige Auszug der Blätter des Leontodon eine merklich schwächere Reaction, als derjenige der Blätter oder Stengel von Beta vulgaris.

Manche nitrit- oder nitrathaltige und klar abfiltrirte Pflanzensäfte trüben sich mit kleesaurem Ammoniak nicht im mindesten, während andere Säfte damit einen mehr oder minder reichlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag geben, woraus erhellt, dass die erstern frei von Kalk sind

und die letztern diese Basis enthalten. Der wässrige Auszug von Beta vulgaris liefert ein Beispiel der ersten, derjenige der Blätter des Leontodon oder der Dactylis glomerata ein Beispiel der zweiten Art. Es ist daher möglich, dass NO_3 und NO_5 sowohl an Ammoniak als an Kalk oder auch noch andere Basen, z. B. an Kali, Natron u. s. w. gebunden sind, worüber weitere Untersuchungen uns Aufschluss geben werden.

Mit Bezug auf die vorliegende Frage scheint mir die Thatsache beachtenswerth zu sein, dass die Blätter u. s. w. mancher Pflanzen, welche schon fertiges Nitrit enthalten, d. h. deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, auch im getrockneten Zustand einen Auszug liefern, welcher die Nitritreaction noch in augenfälligster Weise hervorbringt, wie es z. B. derjenige der getrockneten Blätter des Leontodon thut. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass Auszüge aus gleichen Mengen Leontodonblättern (auf deren Gehalt an festen Bestandtheilen bezogen) mit den gleichen Mengen Wassers erhalten, der eine aus frischen, der andere aus dürren Blättern, nicht gleich stark durch den angesäuerten Jodkaliumkleister gebläut werden: es bringt nemlich der erstere Auszug diese Nitritreaction stärker hervor, als diess der zweite thut, was anzudeuten scheint, dass während des Trocknens der Blätter ein Theil des darin enthaltenen Nitrites verloren geht, welche Einbusse vielleicht von verdampftem salpetrichtsauren Ammoniak herrührt. Nach meinen Beobachtungen verflüchtigt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie daraus hervorgeht, dass ein mit seiner wässrigen Lösung getränkter Papierstreifen nach vollständigem Austrocknen kaum eine Spur von Ammoniaknitrit mehr enthält. Würde also in den grünen Blättern des Leontodon oder irgend einer andern Pflanze dieses Salz enthalten sein, so müsste es sich wäh-

rend des Trocknens verflüchtigen, wogegen die Nitrite mit fixer Basis, z. B. Kalk, Kali u. s. w. in den Blättern zurück bleiben und desshalb aus den getrockneten Pflanzentheilen sich ausziehen lassen.

Wenn nun obigen Angaben gemäss auch in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler äusserst verschiedenartigen Pflanzen Nitrite oder Nitrate, ja nicht selten beide Salzarten gleichzeitig angetroffen werden, so habe ich sie doch in vielen Gewächsen bis jetzt noch nicht auffinden können, was allerdings die Abwesenheit derselben noch nicht beweist; denn möglicher Weise könnte in derartigen Pflanzen eine so grosse Menge reducirender Materien enthalten sein, dass dadurch die Reaction des gleichzeitig darin vorhandenen Nitrites gänzlich verhüllt, also ihr Saft den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht bläuen würde. Zu den vielen von mir untersuchten Pflanzen, deren Blätterauszug keine Nitritreaction hervorbringt, gehört z. B. Catalpa, Cannabis u. s. w. Weder der frische noch der durch Maceration erhaltene wässrige Auszug der grünen Blätter der Catalpa vermag den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; ja der frische Saft derselben besitzt die Eigenschaft, wässrige Jodstärke zu entfärben, welches Verhalten die Anwesenheit einer merklichen Menge reducirender Substanzen beweist. Von den frischen Blättern des Leontodon ist weiter oben angegeben worden, dass ein Theil derselben, mit 100 Theilen Wassers zusammen gestossen, einen Auszug liefert, welcher SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch bis zur Undurchsichtigkeit tief bläue, was also auf einen schon merklichen Nitritgehalt dieser Blätter schliessen lässt. Wird nun ein Theil derselben mit einem Theile der frischen Blätter von Catalpa und 100 Theilen Wassers zusammen gestampft, so erhält man einen Auszug, welcher die Nitritreaction nicht im mindesten mehr zeigt, zum Beweise, dass die in dem Catalpablatte vorhandenen reduci-

renden Materien hinreichen, die Reaction des Nitrites, enthalten in einer gleichen Menge Leontodonblättern, völlig aufzuheben. Hieraus ersieht man aber auch, dass die Blätter der Catalpa eben so viel Nitrit als diejenigen des Leontodon enthalten könnten, ohne dass desshalb ihr wässriger Auszug den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte. Wie also das Blatt der Catalpa nitrithaltig sein könnte, so auch die Blätter u. s. w. der übrigen Pflanzen, in welchen sich bis jetzt noch kein salpetrichtsaures Salz mit den uns zu Gebot stehenden Mitteln hat nachweisen lassen.

Eben so wäre es recht wohl möglich, dass derartige Pflanzen auch Nitrate enthielten, ohne dass sie selbst durch längere Maceration Auszüge lieferten, in welchen sich Nitrite erkennen liessen, da es leicht geschehen könnte, dass die durch die Reduction kleiner Mengen von Nitraten entstehenden Nitrite in Folge der stark desoxidirenden Einwirkung der vorhandenen organischen Materien nach Massgabe ihrer Bildung auch sofort wieder zerstört würden. Durch Maceration der frischen Blätter von Solanum tuberosum habe ich bis jetzt noch keinen nitrithaltigen Auszug erhalten können, wohl aber durch diejenige der Stengel dieser Pflanze, und da in so vielen Fällen die verschiedenen Theile einer Pflanze, namentlich Blätter und Stengel, sich gleich verhalten, so ist wahrscheinlich, dass wie der Stengel, so auch das Blatt der Kartoffel nitrathaltig sei; welches Salz jedoch, nur in kleiner Menge vorhanden, durch die reichlich im Blattsafte enthaltenen reducirenden Materien sehr rasch zerstört wird, während in dem Auszuge der Stengel, ärmer an desoxidirenden Substanzen, das in Folge ihrer Einwirkung auf das vorhandene Nitrat entstandene Nitrit durch unser Reagens sich noch nachweisen lässt.

In dieser Hinsicht ist auch das Verhalten der Blätter

der Paulonia bemerkenswerth, welche erwähntermaassen im frischen Zustand ohne vorausgegangene Maceration einen nitrithaltigen Auszug liefern, der aber, wie so viele andere Säfte, durch längeres Stehen diesen Salzgehalt wieder verliert, ohne ihn durch fortgesetztes Maceriren mit der Blättersubstanz wieder zu erlangen. Beim Ausziehen der gleichen aber getrockneten Blätter erhält man jedoch eine Flüssigkeit, welche, mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zinkspähnen zusammen gebracht, sich bald bläut, was die Anwesenheit eines Nitrates in den besagten Blättern beweist. Wie es scheint, werden beim Trocknen dieses Blattes die in ihm vorhandenen reducirenden Materien so verändert, dass sie weniger leicht auf das vorhandene Nitrat desoxidirend einwirken, wesshalb dasselbe sich mittelst des Zinkes noch nachweisen lässt. Ich bin desshalb geneigt anzunehmen, dass kleine Mengen von Nitriten und Nitraten wohl keiner Landpflanze fehlen dürften und nur der Unvollkommenheit unserer jetzigen Untersuchungsmittel es zuzuschreiben sei, dass wir diese Salze in so vielen Pflanzen noch nicht haben entdecken können. Bei diesem Anlass kann ich nicht umhin noch einer Thatsache zu erwähnen, welche mir in naher Beziehung zu der eben besprochenen Frage zu stehen scheint, die Thatsache nemlich, dass ich noch keinen Pflanzensaft untersucht habe, in welchem sich nicht noch deutliche Spuren von Ammoniak hätten nachweisen lassen.

Wie bereits angedeutet worden, halte ich dafür, dass die Anwesenheit von Nitriten und Nitraten in wässrigen Pflanzenauszügen eine Rolle bei den Zersetzungen spiele, welche diese Flüssigkeiten selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleiden und wohl könnte es sein, dass die genannten Salze als oxidirende Agentien den ersten Anstoss zu diesen Veränderungen geben. Indem nemlich das Nitrit oder Nitrat an diese oder jene im Pflanzensafte vorhandene

organische Materie Sauerstoff abgibt, muss auch der chemische Bestand einer solchen Substanz verändert werden, d. h. müssen neue Verbindungen entstehen, die ihrerseits selbst wieder Anlass zu weitern Zersetzungen der vorhandenen organischen Stoffe geben können.

Dass eine genauere Kenntniss dieser Vorgänge, über welche wir bis jetzt noch so viel als nichts wissen, eine nicht geringe theoretische Wichtigkeit hätte, versteht sich von selbst.

Trotz der Lückenhaftigkeit der voranstehenden Arbeit habe ich sie dennoch veröffentlicht, und zwar in der Absicht, jüngere Chemiker, die zugleich Botaniker sind und denen ein grosses Pflanzenmaterial zu Gebot steht, dadurch zu einer umfangsreichern Untersuchung über das Vorkommen von Nitriten und Nitraten zu veranlassen, und im Interesse der Wissenschaft wünsche ich sehr, dass bald eine berufene Hand zu einer solchen Arbeit sich finde.

II.

Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Jodes, Bromes und Chlores.

Wie vollständig auch unsere Kenntnisse über das Verhalten der genannten Stoffe zu den übrigen einfachen und zusammengesetzten, namentlich unorganischen Körpern zu sein scheinen, so dürfen sie doch noch keineswegs als erschöpfend betrachtet werden. Schon vor einiger Zeit (siehe das letzte Heft dieser Verhandlungen) habe ich eine Reihe diese Salzbildner betreffender neuen, zum Theil sehr räthselhaften Thatsachen ermittelt, und in nachstehenden Mittheilungen wird von weitern Reactionen derselben die Rede sein, welche nicht minder sonderbar und beachtenswerth sind.

Jod. Hundert Raumtheile gesättigter wässrigen Jodlösung mit drei Raumtheilen (bei gewöhnlicher Temperatur) gesättigter Sublimatlösung versetzt, liefern ein Gemisch, welches noch merklich stark gelbbraun gefärbt ist, deutlich nach Jod riecht und aus dem dieser Körper auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wie aus der ziemlich rasch erfolgenden Bläuung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens erhellt, den man in einem Gefäss über dem besagten Gemisch aufhängt. Ob nun gleich aus einem solchen Verhalten hervorzugehen scheint, dass in unserer Flüssigkeit noch freies Jod vorhanden sei, so vermag dieselbe den damit vermischten Kleister doch nicht im mindesten mehr zu bläuen. Fügt man aber dem stärkehaltigen Gemische Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläuung desselben, wie auch eine gleiche Wirkung die löslichen Haloidsalze des Chlores, Bromes und Jodes hervorbringen, z. B. diejenigen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Zinkes, Eisens u. s. w. Die Sauerstoffsäuren und deren Salze, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Natronsulfat oder Kalinitrat lassen das kleisterhaltige Gemisch ungebläut. Schon 1—2 % Sublimatlösung derjenigen des Jodes beigefügt, berauben die letztere der Fähigkeit, den Kleister zu bläuen, obwohl bei diesen Mischungsverhältnissen das stärkehaltige Gemisch bald eine violette Färbung annimmt.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass das Quecksilberchlorid auf die Jodlösung einen entfärbenden Einfluss ausübt, obwohl in einem schwachen Grade, wie daraus zu ersehen, dass 100 Raumtheile Jodwassers 52 Raumtheile Sublimatlösung zur vollständigen Entfärbung erfordern. Selbstverständlich vermag ein derartiges Gemisch den Stärkekleister ebenfalls nicht mehr zu bläuen; verhältnissmässig viel festes Chlorkalium, Kochsalz oder Bromkalium zum kleisterhaltigen Gemisch gefügt, verursachen jedoch bald

eine tiefe Bläuung, wie diess auch die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure thut. Wird zu dem mit Jod gesättigten Wasser, welches 3 % Sublimatlösung enthält verhältnissmässig nur wenig Wasserstoffsuperoxid gefügt, so vermag ein solches Gemisch auch unter Beihülfe der löslichen Chlor- oder Brommetalle den Kleister nicht mehr zu bläuen, wohl aber mittelst der Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums. Die Wasserstoffsäuren des Chlores, Bromes und Jodes verursachen jedoch augenblicklich die stärkste Bläuung, nicht aber die Sauerstoffsäuren, z. B. SO_3 für sich allein; sie thun diess aber unter der gleichzeitigen Mitwirkung der löslichen Chlor- und Brommetalle. Auch die gelösten Hypochlorite, sowie Chlor- und Bromwasser, bewirken bei Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen eine tiefe Bläuung, falls jene Substanzen nicht im Ueberschusse angewendet werden. Noch ist hier zu erwähnen, dass HO_2 nur in verhältnissmässig kleiner Menge zu der besagten sublimathaltigen und noch merklich stark gelbbraun gefärbten Jodlösung gefügt, diese vollständig entfärbt und geruchlos macht.

Aehnlich der Sublimatlösung wirkt auch diejenige des salpetersauren Quecksilberoxides auf die wässrige Lösung ein; es bestehen jedoch zwischen dem Verhalten beider Salze einige Unterschiede, welche nicht unerwähnt bleiben dürfen; vorerst sei aber bemerkt, dass die zu meinen Versuchen angewendete Quecksilbersalzlösung 20 % HgO enthielt.

Hundert Gramme der gesättigten Jodlösung erfordern zu ihrer vollständigen Entfärbung nicht mehr als zwei Tropfen der besagten Quecksilberlösung, woraus erhellt, dass dieselbe ungleich stärker entfärbend auf das Jodwasser einwirkt, als diess die Sublimatlösung thut. Das so erhaltene Gemisch ist anfänglich vollkommen klar; es scheiden sich jedoch aus ihm nach und nach winzige Mengen Quecksilber-

jodides aus, bald in der rothen, bald gelben Beschaffenheit und nicht selten auch beide Modificationen gleichzeitig neben einander auf, so dass man ein Gemeng gelber und rother Kryställchen erhält; wozu ich noch bemerken will, dass das gelbe Jodid nicht von selbsten, sondern nur durch Druck in das rothe übergeführt wird.

Die durch das Quecksilberoxidnitrat vollständig entfärbte Jodlösung bläut für sich den Kleister nicht im mindesten, thut diess jedoch plötzlich und in augenfälligster Weise unter Mitwirkung sowohl der löslichen Haloidsalze des Chlores, Bromes und Jodes, als auch der Wasserstoffsäuren dieser Salzbildner, während die Sauerstoffsäuren und deren Salze ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind, wie z. B. die Schwefelsäure und das Glaubersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert jedoch das Gemisch nach einigen Stunden, bei der Siedhitze des Wassers schon in wenigen Minuten die Fähigkeit, unter Beihülfe der löslichen Chlormetalle den Kleister zu bläuen, während die Jodmetalle (Jodkalium) im stärksten Grade, die Brommetalle in schwächerm diese Wirkung immer noch hervorbringen, so wie auch noch eine Bläuung durch die Wasserstoffsäuren des Chlores, Bromes und Jodes, oder durch die Sauerstoffsäuren bei Anwesenheit von Chlormetallen, z. B. Kochsalz, verursacht wird.

Die durch unser Quecksilbernitrat entfärbte Jodlösung in ihrem frischen Zustande mit Wasserstoffsuperoxid vermischt, bläut den Kleister unter Mitwirkung der Chlor- und Brommetalle ebenfalls nicht mehr, thut diess aber wohl noch mit Hülfe der Jodmetalle und derjenigen Mittel, durch welche die HgCl- und HO_2-haltige Jodlösung wieder befähiget wird, den Stärkekleister zu bläuen. Noch muss ich bemerken, dass die Lösung des essigsauren Quecksilberoxides durchaus wie diejenige des Nitrates sich verhält, d. h. gleiche Mengen der Lösungen beider Salze von glei-

chem Procentgehalt an HgO auch die gleichen Mengen gesättigter Jodlösung entfärben.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass das Ammoniak aus der durch diese Salze entfärbten Jodlösung eine rothbraune Substanz niederschlägt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe und von der ich glaube, dass sie aus einem basischen Quecksilbersalze, Quecksilberamid und Jodquecksilber zusammengesetzt sein dürfte.

Wird zu gesättigter Jodlösung so viel gelöstes Kali gefügt, dass jene Flüssigkeit nicht bloss völlig entfärbt erscheint, sondern auch noch merklich stark alkalisch reagirt und beigemengten Kleister gänzlich ungefärbt lässt, so tritt dennoch tiefste Bläuung des Gemisches ein, wenn man demselben die löslichen Haloidsalze des Chlores, Bromes und Jodes (natürlich mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers) beifügt, wie z. B. Salmiak, Kochsalz, Brom- oder Jodkalium, wie auch die gleiche Wirkung durch den Rohr- oder Traubenzucker hervorgebracht wird. Die in der angegebenen Weise durch Kali entfärbte Jodlösung besitzt jedoch die erwähnten Eigenschaften nur im frischen Zustande; sie verliert dieselben nach und nach von selbst, so dass z. B. nach 24 Stunden von ihr keine der beschriebenen Reactionen mehr verursacht wird. Bei der Siedhitze des Wassers gehen diese Eigenschaften schon in wenigen Minuten verloren und eben so werden sie beinahe augenblicklich durch Wasserstoffsuperoxid zerstört.

Schon vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Jodmetalle überhaupt, namentlich aber das Jodkalium einen schützenden Einfluss gegen die Einwirkung der freien Alkalien auf das freie Jod auszuüben scheinen, und ich finde, dass auch das Chlorammonium in einem hohen Grade diese Eigenschaft besitze. Wenn 100 Gramme gesättigten Jodwassers z. B. durch 0,3 Gramme einer Kalilösung nicht nur vollständig entfärbt, sondern auch noch so alkalisch wer-

den, dass sie das Curcumapapier sofort bräunen, also kein freies Jod mehr zu enthalten scheinen, und wenn ferner 100 Gramme der gleichen Jodlösung, mit einigem Kleister vermischt, 1,25 Gramme besagter Kalilösung zu vollständiger Entbläuung bedürfen, so wird dieselbe Menge Jodwassers, in welcher man vorher ein Gramm Salmiakes gelöst und die man mit Kleister vermischt hatte, 20 Gramme Kalilösung zur Entfärbung der unter diesen Umständen gebildeten Jodstärke erfordern. Je reicher die mit Kleister vermischte Jodlösung an Chlorammonium ist, desto mehr muss auch gelöstes Kali angewendet werden, damit das Gemisch sich völlig entbläue. Hat man z. B. 6 Gramme Salmiakes in 100 Grammen Jodwassers gelöst, so sind zur Entfärbung volle 91 Gramme Kalilösung nöthig, und selbst dieses so stark alkalische Gemisch bläut sich noch etwas beim Zufügen weitern Salmiakes und bis zur Undurchsichtigkeit tief bei Anwendung löslicher Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass das Chlorammonium diesen schützenden Einfluss nicht nur gegen das Kali, sondern auch noch gegen alle Oxide ähnlicher Art ausübt. Werden z. B. 100 Gramme unserer Jodlösung schon durch einige Tropfen wässrigen Ammoniakes völlig entfärbt, so bedarf die gleiche Menge Jodwassers, in welcher ein Gramm Salmiakes gelöst und die mit Kleister vermengt worden, zur vollständigen Entbläuung der Jodstärke 20 Gramme des gleichen Ammoniakes und bei reicherm Salmiakgehalt der Jodlösung eine noch grössere Menge.

Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, dass der Kleister schon für sich allein in sehr merklichem Grade das freie Jod vor der Einwirkung des Ammoniakes schützt, wie daraus erhellt, dass 100 Gramme kleisterhaltiger Jodlösung drei Gramme wässrigen Ammoniakes zur gänzlichen Entfärbung erheischen, während erwähntermaassen die

gleiche Menge reiner Jodlösung schon durch eben so viele Tropfen des gleichen Ammoniakes vollständig entfärbt wird.

Da alle diese Reactionen (für mich wenigstens) noch durchaus räthselhaft sind, so verdient jede möglicher Weise darauf bezügliche Thatsache Beachtung, wesshalb ich auch hier nicht unerwähnt lassen will, dass die Anwesenheit des Chlorammoniums, wie auch des Jodkaliums u. s. w. eine Veränderung der Farbe des Jodwassers verursacht, denn nicht nur wird dadurch dieselbe heller, sondern sie geht auch aus Rothbraun in Gelb über, wovon man sich bei Anwendung grösserer Mengen von Jodlösung einfach so überzeugen kann, dass man darin Salmiak oder Jodkalium löst und die Färbung dieses Gemisches mit derjenigen der reinen Jodlösung vergleicht. Diese optische Veränderung deutet offenbar darauf hin, dass das Chlorammonium oder die löslichen Jodmetalle gegen das in Wasser gelöste Jod auch in chemischer Hinsicht nicht völlig gleichgültig sich verhalten und diese Materien in irgend einen Verbindungszustand treten, welcher mit dem besprochenen schützenden Einflusse der genannten Salze irgendwie zusammenhängen dürfte. Und dieser Zusammenhang ist für mich um so wahrscheinlicher, als alle Haloidsalze eine ähnliche Farbenveränderung der wässrigen Jodlösung bewirken, die gleichen Salze aber auch das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien schützen, obwohl in einem schwächern Grade, als diess die löslichen Jodmetalle und der Salmiak thun. So z. B. erfordern 100 Gramme Jodlösung, mit Kochsalz gesättiget und mit Kleister vermischt, zur völligen Entbläuung der entstandenen Jodstärke dreimal so viel Kalilösung, als die gleiche Menge des reinen kleisterhaltigen Jodwassers. Noch ist zu bemerken, dass die Sauerstoffsalze, wie z. B. Salpeter, Glaubersalz u. s. w. eben so wenig als die Chlorate, Bromate und Jodate weder eine Veränderung der Farbe des Jodwassers bewirken, noch auch einen schützen-

den Einfluss auf das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien ausüben.

Brom. Hundert Gramme wässriger Bromlösung ($^1/_{500}$ Brom enthaltend) mit 0,6 Gramm der vorhin erwähnten salpetersauren Quecksilberlösung versetzt, liefern ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches aber nichts desto weniger noch eine Bleichkraft besitzt, völlig eben so gross als diejenige der reinen Bromlösung, wie man sich hievon mittelst Indigolösung leicht überzeugen kann. Das farblose Gemisch mit den löslichen Haloidsalzen des Chlores und Bromes (die Quecksilberverbindungen selbstverständlich wieder ausgenommen) oder der Wasserstoffsäuren dieser Körper, oder mit Chlorwasser versetzt, färbt sich augenblicklich braungelb und entwickelt einen starken Geruch nach Brom, während die reinen Sauerstoffsalze, z. B. Kalinitrat, Natronphosphat, Bittererdesulfat u. s. w. ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind. Die freien stärkern Sauerstoffsäuren, organische wie unorganische, z B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure u. s. w. färben jedoch das Gemisch noch deutlich, obwohl in merklich schwächerm Grade, als diess die Haloidsalze thun. Auch das Wasserstoffsuperoxid verursacht anfänglich eine schwache Bräunung, welche jedoch wieder rasch verschwindet unter noch sichtlicher Entwickelung von Sauerstoffgas, und es hat nun das bromhaltige Gemisch die Fähigkeit verloren, durch die vorhin angeführten Mittel wieder gebräunt zu werden oder die Indigolösung zu zerstören.

Gegenüber der wässrigen Bromlösung verhält sich das essigsaure Quecksilberoxid vollkommen gleich dem Nitrate, und was das Quecksilberchlorid betrifft, so wirkt es zwar auch ähnlich beiden Salzen, jedoch namhaft schwächer, wie daraus erhellt, dass ein Raumtheil der erwähnten Bromlösung zur vollständigen Entfärbung volle drei Raumtheile gesättigter Sublimatlösung erfordert, welches Gemisch in-

dessen ebenfalls noch Bleichvermögen besitzt und durch Kochsalz deutlich gebräunt wird. Ammoniak schlägt aus der durch die Quecksilberoxidsalze entfärbten Bromlösung eine schwefelgelbe Verbindung nieder, die ohne Zweifel analog zusammengesetzt ist derjenigen, welche durch Ammoniak aus der mit den gleichen Salzen entfärbten Jodlösung gefällt wird, und es dürfte wohl der Mühe werth sein, die Zusammensetzung dieser jod- und bromhaltigen Verbindungen genauer zu ermitteln.

Erhitzt man in einer Retorte das durch salpeter- oder essigsaure Quecksilberoxid geruch- und farblos gewordene Bromwasser bis zum Sieden, so destillirt anfänglich eine Flüssigkeit über, welche bräunlich gefärbt ist, nach Brom riecht, die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister bläut, kurz alle Reactionen des freien Bromes hervorbringt. Später geht eine farblose Flüssigkeit über, welche sich wie reines Wasser verhält, nichts desto weniger besitzt aber der flüssige Rückstand in der Retorte immer noch einiges Bleichvermögen. Fügt man zu dem besagten Rückstand einige Tropfen Salzsäure, so färbt er sich schwach gelb und liefert bei seiner Destillation aufs Neue bromhaltiges Wasser, dem jedoch bald reines folgt. Der nun noch vorhandene farblose Rückstand hat jetzt alle Bleichkraft verloren, liefert mit Ammoniak einen weissen Niederschlag und lässt überhaupt durch kein Mittel mehr Brom in sich erkennen.

Ich habe auch durch Quecksilbernitrat entfärbte Bromlösung unter jeweiliger Erneuerung des verdampften Wassers stundenlang offen im Sieden erhalten, ohne dadurch alles Brom aus der Flüssigkeit entfernen zu können; wie daraus abzunehmen war, dass dieselbe immer noch ein schwaches Bleichvermögen zeigte, mit Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag lieferte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt einen feuchten über ihr aufgehangenen Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapieres allmählig bläute.

Chlor. Hundert Gramme gesättigter wässrigen Chlorlösung mit fünf Grammen Quecksilbernitratlösung von 20 % HgO-Gehalt versetzt, liefern ein völlig farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch die festen löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz oder auch durch die Chlorwasserstoffsäure wieder gelblich gefärbt wird und gleichzeitig einen äusserst starken Geruch nach Chlor entwickelt, eine Wirkung, die in merklichem Grade weder die Sauerstoffsäuren noch deren Salze hervorbringen. Die quecksilbersalzhaltige Chlorlösung besitzt ein Bleichvermögen, welches auffallender Weise dasjenige des reinen Chlorwassers noch um ein Namhaftes übertrifft. Wenn z. B. bei meinen Versuchen 10 Gramme reinen Chlorwassers 180 Gramme einer titrirten Indigolösung zerstörten, so vermochte dieselbe Menge Chlorwassers, mit 0,5 Gramm der erwähnten Quecksilberlösung vermischt, 270 Gramme der gleichen Indigotinctur zu entbläuen. Zwischen der reinen und quecksilberhaltigen Chlorlösung besteht auch noch der bemerkenswerthe Unterschied, dass die erstere etwas rascher als die letztere die Indigolösung zerstört. Vermischt man auf einmal 10 Gramme reiner Chlorlösung, z. B. mit 150 Grammen der titrirten Indigotinctur, so wird diese beinah augenblicklich zerstört sein, während eine gleiche Menge derselben mit 10,5 Grammen der nitrathaltigen Chlorlösung vermischt, einige Minuten zur vollständigen Entbläuung erfordert. Führt man aber in dieses noch blaue Gemisch Salzsäure, Kochsalz oder andere lösliche Chlormetalle ein, so erfolgt beinah augenblickliche Zerstörung der Indigolösung, gerade so, als ob reines Chlorwasser angewendet worden wäre.

Werden 10,5 Gramme der quecksilberhaltigen Chlorlösung, die also für sich allein 270 Gramme Indigotinctur zu zerstören vermöchten, erst mit Kochsalz in Berührung

gesetzt, so wird zwar zugefügte Indigolösung sofort entbläut, davon aber nicht mehr als 180 Gramme zerstört.

Ich darf diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne vorher noch einiger weitern, das Chlor, Brom und Jod betreffenden Thatsachen zu erwähnen, welche, wie man sehen wird, auffallend und räthselhaft genug sind.

Man pflegt anzunehmen, dass die Indigolösung vom Chlorwasser sofort zerstört werde; diess ist jedoch nur dann der Fall, wenn letzteres in grossem Ueberschusse angewendet wird. Wie nachstehende Angaben zeigen, übt das Wasser auf die Kräftigkeit, mit der das in ihm gelöste Chlor auf den Indigo zerstörend einwirkt, einen grossen und zwar hemmenden Einfluss aus, welcher jedoch durch das Einführen gewisser Substanzen in die wässrige Chlorlösung nicht nur aufgehoben werden kann, sondern, was noch auffallender erscheinen muss, es erlangt das Chlor gegenüber der Indigolösung bei Gegenwart von Materien, welche man als chemisch gleichgültig gegen diesen Salzbildner zu betrachten pflegt, ein Bleichvermögen, dasjenige der reinen wässrigen Chlorlösung um ein Namhaftes übertreffend, wovon wir übrigens schon weiter oben ein Beispiel kennen gelernt haben.

Hat man Indigolösung so titrirt, dass 100 Gramme derselben durch fünf Gramme gesättigten Chlorwassers im Laufe einiger Sekunden entbläut werden, so würde die Annahme, dass nun alles angewendete Chlor zur Zerstörung des Indigos verbraucht sei, eine sehr irrige sein, wie diess aus folgenden Angaben erhellen wird. Wendet man auf 100 Gramme der titrirten Indigolösung nur ein Gramm unseres Chlorwassers an, so werden dieselben auch durch diese kleinere Chlormenge noch zerstört, welche Bleichwirkung freilich nur allmählig, d. h. im Laufe einer halben Stunde erfolgt. Ein Gramm des gleichen Chlorwassers vermag selbst 200 Gramme unserer Indigolösung zu zerstören,

worüber jedoch einige Stunden vergehen; werden aber diesen Gemischen nur wenige Tropfen Salzsäure zugefügt, so erfolgt die Entbläuung beinahe augenblicklich. Versetzt man 1000 Gramme der titrirten Indigolösung mit einem Gramm Salzsäure, so wird dieses Gemisch durch ein Gramm Chlorlösung im Laufe von 15—20 Sekunden entbläut. Fügt man zu 600 Grammen Indigolösung ein Gramm Chlorwassers, so wird jene allerdings etwas heller, aber bei noch so langem Stehen doch nicht mehr völlig entbläut werden, noch weniger daher Gemische, die noch reicher an Indigolösung sind, z. B. ein solches, welches auf ein Gramm Chlorwassers 1000 Gramme Indigolösung enthält. Und hat man solche Gemische in offenen oder verschlossenen Gefässen, im Lichte oder in der Dunkelheit auch nur wenige Stunden stehen lassen, so werden sie selbst bei Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr entbläuen, während dieselben, wie bereits erwähnt, im frisch bereiteten Zustand diess beinah augenblicklich thun. Das Vermögen, die Bleichwirkungen des Chlorwassers gegenüber der Indigolösung nicht nur zu beschleunigen, sondern auch noch zu steigern, kommt indessen nicht bloss der Salzsäure, sondern auch den kräftigern Sauerstoffsäuren unorganischer und organischer Art zu, wie z. B. der Schwefelsäure, Salpeter-, Phosphor-, Klee-, Wein-, Essigsäure u. s. w., obwohl die Salzsäure etwas kräftiger als alle die übrigen wirkt.

Mit dieser Wirkungsweise der bezeichneten Säuren dürfte vielleicht auch folgende Thatsache zusammenhängen. Ein Theil gesättigter Chlorlösung mit tausend Theilen Wassers verdünnt, liefert ein Gemisch, welches selbstverständlich kaum nach Chlor riecht oder schmeckt. Bedeckt man den Boden einer Flasche mit etwa 50 Grammen dieser Flüssigkeit, so wird ein darüber aufgehangener Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapieres erst nach 15—20 Minuten an seinen Rändern schwach violett gefärbt erscheinen; lässt

man aber in die verdünnte Chlorlösung vorher nur einige Tropfen Salzsäure fallen, so wird die Färbung des erwähnten Papieres schon nach eben so viel Sekunden beginnen und dasselbe bereits merklich gebläut sein, wenn der über dem ungesäuerten Chlorwasser hängende Streifen noch weiss ist.

Gegenüber der Indigolösung besitzt auch das Jod ein Bleichvermögen und ich finde, dass 10 Gramme gesättigter wässrigen Jodlösung 100 Gramme meiner titrirten Indigotinctur im Laufe von 3—4 Minuten vollständig entbläuen. Bei den vielen sonstigen zwischen dem Chlor und Jod bestehenden Aehnlichkeiten sollte man vermuthen, dass die Salzsäure u. s. w. auch das Bleichvermögen des Jodes erhöhen würde. Dem ist aber keineswegs so; denn nicht nur wird von der besagten Säure kein solcher Einfluss ausgeübt, sondern es vermindert dieselbe die Bleichkraft des Jodes so sehr, dass sie so gut als vernichtet wird, wie diess folgende Angaben zeigen werden. 100 Gramme der erwähnten Indigolösung werden, wie schon bemerkt, durch 10 Gramme gesättigter Jodlösung in wenigen Minuten zerstört, die gleiche Menge Indigotinctur aber, nur mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, kann tagelang mit 10 Grammen Jodlösung zusammengemischt sein, ohne in merklichem Grade entbläut zu werden, obwohl mittelst Stärkekleisters die Anwesenheit freien Jodes in einem solchen Gemische noch leicht sich nachweisen lässt. 10 Gramme Indigolösung mit einem Tropfen Salzsäure und 10 Grammen Jodwassers vermischt, erscheinen erst im Laufe einiger Stunden völlig entbläut, und beifügen will ich noch, dass auch die kräftigern unorganischen und organischen Sauerstoffsäuren ähnlich der Salzsäure wirken. Aus diesen Thatsachen geht daher hervor, dass schon kleine Mengen freier Säuren die Bleichkraft der wässrigen Jodlösung gegenüber der Indigotinctur wo nicht völlig, doch beinahe gänzlich aufheben.

Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass mit der beschriebenen Wirkungsweise auch die von mir beobachtete Thatsache zusammenhängt, dass das Ergebniss der oben erwähnten Versuche verschieden ausfällt, je nachdem die dabei angewendete Indigotinctur (wie gewöhnlich) noch sehr sauer ist oder aber (durch Alkalien) abgestumpft ist. Wie man leicht einsieht, wird im erstern Falle das Chlorwasser rascher zerstörend auf die zugefügte Indigolösung einwirken, als diess im letztern geschieht, und umgekehrt wird auf eine noch merklich saure Indigolösung das Jodwasser keine merkliche Bleichwirkung mehr hervorbringen, während es die abgestumpfte Tinctur leicht zerstört. Wer daher die oben erwähnten Versuche wiederholen und bestätiget finden will, der muss sich einer Indigolösung bedienen, die keine freie Schwefelsäure mehr enthält.

Noch ist zu erwähnen, dass auch die löslichen Jodmetalle und namentlich das Jodkalium auf das Bleichvermögen des in Wasser gelösten Jodes einen hemmenden Einfluss ausüben, der jedoch weniger stark als derjenige der Säuren ist. Werden z. B. 100 Gramme der titrirten Indigolösung mit 0,5 Gramm Jodkaliums versetzt, so dauert es 3—4 Stunden, ehe 10 Gramme Jodlösung diejenige des Indigos völlig zerstört haben, während erwähntermaassen bei Abwesenheit des Jodsalzes diese Wirkung in eben so viel Minuten hervorgebracht wird

Was das Verhalten des Bromes betrifft, so steht dasselbe nahezu in der Mitte zwischen demjenigen des Chlores und Jodes, wie diess in so vielen andern Beziehungen der Fall ist. Hat man es mit einer wässrigen Bromlösung zu thun, die so ist, dass ein Gramm derselben eben hinreicht, um 100 Gramme der titrirten Indigolösung zu zerstören, so wird ein Gramm solchen Bromwassers nur wenig mehr als 100 Gramme der gleichen Indigolösung entbläuen, selbst wenn diese auch vorher stark mit Salzsäure u. s. w.

versetzt worden, woraus erhellt, dass die Anwesenheit der Säuren das Bleichvermögen des Bromes nur in einem so schwachen Grade steigert, dass dasselbe beinahe unverändert bleibt; wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben darf, dass die angesäuerte Indigolösung doch etwas rascher als die ungesäuerte durch das Bromwasser entbläut wird.

Was die besprochenen Beziehungen der drei Salzbildner zu den Säuren betrifft, so könnte man das Brom als neutral bezeichnen, während vom Chlor und Jod sich sagen lässt, dass das Verhalten des einen genau das Gegentheil von demjenigen des andern ist.

Chlorkalk. Dass die unterchlorichtsauren Salze ein ausgezeichnetes Bleichvermögen besitzen, ist eine der bekanntesten Thatsachen der Chemie; nach meinen Beobachtungen äussert sich aber dasselbe je nach Umständen auf verschiedenartige Weise und man kann sagen, dass die Hypochlorite gegenüber der Indigolösung ganz ähnlich dem freien Chlor sich verhalten, d. h. die Anwesenheit freier Salzsäure u. s. w. die Bleichkraft der genannten Salze erhöht. Enthält die Versuchsindigolösuug keine freie Schwefelsäure, so wird dieselbe von den gelösten Hypochloriten, z. B. vom Chlorkalk, wie von dem reinen Chlorwasser, nicht so rasch als die angesäuerte Tinctur zerstört. Brauchen z. B. 150 Gramme einer abgestumpften Indigolösung eine Stunde Zeit, um durch ein Gramm einer bestimmten Chlorkalklösung völlig zerstört zu werden, so wird eine gleiche Menge dieser Hypochloritlösung 250 Gramme unserer Indigotinctur in wenigen Sekunden zu entbläuen vermögen, falls letztere vorher mit HCl u. s. w. angesäuert worden. 250 Gramme angesäuerter Tinctur, ebenfalls mit einem Gramm unserer Chlorkalklösung vermischt, können stundenlang stehen, ohne sich völlig zu entbläuen, und thun nun diess nicht mehr selbst bei Zusatz von Salzsäure, was

beweist, dass in dem Gemisch kein Chlorkalk mehr enthalten ist.

Wenn nun obigen Angaben gemäss die freien Säuren das Bleichvermögen des Chlorkalkes erhöhen, so erklärt sich diese Thatsache leicht ans dem Einflusse, den die gleichen Säuren auf die Bleichkraft des reinen Chlorwassers ausüben, worauf auch immer ein solcher Einfluss beruhen mag. Da die Chlorkalklösung neben einem Hypochlorit auch noch Chlorcalcium enthält, so wird durch die Einwirkung der Säuren auf diese beiden Salze das in ihnen enthaltene Chlor entbunden, dessen Bleichkraft dann unter dem Einflusse der vorhandenen freien Säure gesteigert wird, so dass es im Grunde die gleiche Sache ist, ob man durch reines Chlorwasser oder durch Chlorkalk die gehörig angesäuerte Indigolösung zerstört.

Schlussbemerkung. Nach Darlegung der sonderbaren, die Salzbildner betreffenden Thatsachen wird man vielleicht erwarten, dass ich eine Erklärung derselben versuche; aus nahe liegenden Gründen thue ich diess nicht und beschränke mich auf die einzige Bemerkung, dass die Mehrzahl der oben beschriebenen Reactionen auf Verbindungszustände des Chlores, Bromes und Jodes hindeutet, über welche wir dermalen noch wenig Sicheres zu sagen vermögen.

III.

Ueber die Veränderung der Farbe der Indigolösung, durch die löslichen Quecksilberoxidsalze verursacht.

Obwohl die nachstehenden Angaben von keiner besondern Bedeutung zu sein scheinen, so glaube ich sie doch an die obigen Mittheilungen reihen zu sollen, weil diesel-

ben nach meinem Dafürhalten Bezug auf einige der vorhin besprochenen Thatsachen haben und daher später zur Erklärung der bis jetzt noch so räthselhaften Erscheinungen Einiges beitragen können. Lässt man in 100 Gramme Wassers, durch Indigolösung nicht ganz bis zur Undurchsichtigkeit gebläut, einige Tropfen einer concentrirten Lösung salpeter- oder essigsauren Quecksilberoxides fallen, so erhält man ein Gemisch, welches grün gefärbt und auch heller als das reine Indigowasser ist. Die grüne Färbung dieser Flüssigkeit wird aber sofort wieder in die ursprünglich rein blaue übergeführt durch die löslichen Haloidsalze des Chlores, Bromes und Jodes, wie auch durch die Wasserstoffsäuren dieser Stoffe und eben so durch die stärkern unorganischen oder organischen Säuren, nicht aber durch die reinen Sauerstoffsalze, z. B. durch Kalisalpeter u. s. w. Beifügen will ich noch, dass das gelöste Quecksilberchlorid zwar auch in ähnlicher Weise farbenverändernd auf die Indigolösung einwirkt, aber in einem viel schwächern Grade, als diess die beiden andern Quecksilberoxidsalze thun.

IV.

Einige Notizen über das Chlorbrom.

Gleiche Raumtheile stark braunroth gefärbter wässriger Bromlösung von 1 % Br-Gehalt und mit Chlor gesättigten Wassers liefern ein hellgelbes Gemisch, dem man durch eine Reihe von Mitteln das Chlor entziehen und eben dadurch die ursprüngliche Färbung der Bromlösung wieder hervorrufen kann.

Fein zertheilter Schwefel (Lac Sulphuris) oder Phosphor, Zink- oder Eisenfeile mit unserm Gemische nur kurze Zeit geschüttelt, färben dasselbe wieder braunroth

oder machen es bei längerm Schütteln gänzlich farblos. Eben so verhalten sich das Stickoxid, die Untersalpetersäure, die schweflichte, unterphosphorige, phosphorige-arsenige, Klee- und Ameisensäure, das Wasserstoffsuperoxid, Ammoniak, wie auch die wässrigen Lösungen der Eisen- und Zinnoxidulsalze.

Die durch die erwähnten Substanzen bewirkte Bräunung der gelben Chlorbromlösung beruht selbstverständlich auf einer Chlorentziehung: der Phosphor, das Zink u. s. w. verbinden sich zuerst mit dem Chlor und machen dadurch das Brom frei, in Folge dessen das Gemisch sich bräunt. Bei längerer Einwirkung jener Materien gehen dieselben auch eine Verbindung mit dem Brom ein, was die vollständige Entfärbung unserer Flüssigkeit nach sich zieht. Die Bräunung des Gemisches, durch NO_2 oder NO_4 verursacht, beruht auf der Oxidation dieser Stickstoffverbindungen zu Salpetersäure, zu welchem Vorgang die heutige Theorie den hiefür nöthigen Sauerstoff aus dem vorhandenen Wasser beziehen muss, dessen H sie zunächst mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbinden lässt. Bei weiter gehender Einwirkung von NO_2 und NO_4 auf die besagte Lösung werden diese ebenfalls zu NO_5 oxidirt unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, wesshalb die anfänglich eingetretene Bräunung unseres Gemisches verschwindet.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass durch SO_2, PO, PO_3 u. s. w. das in der gelben Flüssigkeit enthaltene Brom desshalb in Freiheit gesetzt wird, weil die schweflichte Säure u. s. w. den heutigen Ansichten gemäss durch den Sauerstoff des Wassers zu Schwefelsäure u. s. w. oxidirt wird und das H dieses Wassers zunächst mit dem Chlor sich verbindet, wobei es sich von selbst versteht, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von SO_2 u. s. w. auch diese zu SO_3 sich oxidirt unter Bildung von HBr.

Eben so leicht erklärt sich die durch Ammoniak hervorgebrachte Wirkung. Wird hievon nicht zu viel zu der Chlorbromlösung gefügt, so wirkt in bekannter Weise nur das Chlor auf das Ammoniak ein, bei einem Ueberschusse des letztern erleidet auch dieses von Seite des Bromes eine ähnliche Zersetzung, was natürlich die gänzliche Entfärbung unseres Gemisches zur Folge haben muss.

Von der Oxalsäure wissen wir, dass sie in Chlorwasser zu Kohlensäure oxidirt wird unter Bildung von HCl, während jene Säure unter sonst gleichen Umständen in der wässrigen Bromlösung so gut als unverändert bleibt; wesshalb sie auch die gelbe Chlorbromlösung unter Entbindung von Kohlensäure nur bräunt, selbst wenn dieselbe im Ueberschusse angewendet wird. Auch die Ameisensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom wässrigen Chlor zu Kohlensäure und Wasser oxidirt, welche Zersetzung sie übrigens auch durch das Bromwasser erleidet; da aber das Chlor zuerst auf die Ameisensäure einwirkt, so wird durch letztere die gelbe Chlorbromlösung nur gebräunt, falls man von der Säure nicht mehr anwendet, als das vorhandene Chlor zu zerstören vermag. Durch einen Ueberschuss der Ameisensäure wird die besagte Lösung bald gänzlich entfärbt.

Was das Wasserstoffsuperoxid betrifft, welches gegenüber dem Chlorbrom die Rolle einer oxidirbaren Materie spielt, so erklärt sich dieses sonderbare Verhalten aus der früher schon von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 mit dem Chlor und Brom in die Wasserstoffsäuren dieser Körper und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzt. Das der Chlorbromlösung beigemischte Wasserstoffsuperoxid wirkt in der angegebenen Weise zuerst auf das vorhandene Chlor ein, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wird, welches dann seinerseits mit weiterem HO_2 in Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff sich umsetzt, was die

gänzliche Entfärbung der anfänglich gebräunten Flüssigkeit zur Folge hat.

Gewöhnlicher reiner Aether zu gleichen Raumtheilen mit der lichtgelben Chlorbromlösung zusammen geschüttelt, entzieht derselben sofort ihren ganzen Gehalt an Chlorbrom und wird unter Entfärbung jener Flüssigkeit selbst lichtgelb gefärbt. Schüttelt man nun den chlorbromhaltigen Aether mit wässriger schweflichten oder arsenichten Säure, Wasserstoffsuperoxid u. s. w. zusammen, so färbt sich derselbe stark gelbbraun, vorausgesetzt, die genannten Substanzen werden nicht im Ueberschusse dem Aether zugefügt, in welchem Falle er selbstverständlich gänzlich entfärbt wird. Wie man leicht einsieht, hängen mit den erwähnten Reactionen auch die folgenden zusammen. So wenig als das Chlorjod den Stärkekleister bläut, vermag das Chlorbrom denselben gelbroth zu färben; wenn man daher den durch reines Brom gefärbten Kleister mit Chlorwasser zusammen mischt, so wird er augenblicklich beinahe farblos; um aber seine rothgelbe Färbung wieder anzunehmen durch alle die Mittel, welche die gelbe Chlorbromlösung bräunen, wie z. B. durch die schweflichte Säure u. s. w., wobei es sich wieder von selbst versteht, dass diese Mittel nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen.

V.

Ueber den Einfluss der schweflichten Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxidsalze, der Chlor-, Ueberchlor-, Salpeter-, Chromsäure und deren Salze.

Eisenoxidsalze. Vor manchen Jahren schon machte ich eine Reihe von Thatsachen bekannt, welche zeigten,

dass sehr viele unorganische und organische Materien selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf die gelösten Eisenoxidsalze reducirend einwirken, d. h. die letztern in Oxidulsalze überführen, worauf selbstverständlich auch das Vermögen jener Salze beruht, die Indigolösung allmählig zu zerstören.

Die sonderbaren Ergebnisse meiner neulichen Untersuchungen über den Einfluss, welchen viele Säuren, namentlich die Salzsäure, auf das Bleichvermögen des Chlores und Jodes ausüben, veranlassten mich, auch mit den wässrigen Lösungen der Eisenoxidsalze und der oben genannten Säuren und deren Salze vergleichende Versuche anzustellen, welche zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, die mir der Mittheilung nicht unwerth zu sein scheinen.

Zunächst sei bemerkt, dass ich zwar mit allen löslichen Eisenoxidsalzen Versuche angestellt und damit übereinstimmende Ergebnisse erhalten habe, die folgenden Angaben aber auf eine wässrige Lösung des Eisenchloridhydrates sich beziehen, welche 1 % dieses Salzes enthielt. Die bei den gleichen Versuchen angewendete normale Indigolösung war so stark verdünnt, dass sie in einer damit gefüllten litergrossen Flasche angesehen, noch deutlich durchsichtig erschien oder auf ein Liter Wasser 30 Tropfen der nach Berzelius Vorschrift bereiteten conzentrirten Indigotinctur kamen. Ein aus gleichen Raumtheilen beider Versuchsflüssigkeiten bestehendes Gemisch, das grün aussieht, musste bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden stehen, bis diese Färbung verschwunden war, ein Gemisch von einem Raumtheil Eisenchloridlösung mit 50 Raumtheilen Indigotinctur 12 Stunden, eines von einem Raumtheil der erstern mit 100 Raumtheilen der letztern Lösung volle 30 Stunden und ein Gemisch von einem Raumtheil der Eisensalzlösung mit 500 Raumtheilen Indigotinctur erschien nach wochenlangem Stehen noch merklich stark geblaut,

woraus erhellt, dass die gelösten Eisenoxidsalze ziemlich langsam oxidirend auf die Indigolösung einwirken. Und noch mehr verlangsamt, ja so gut als aufgehoben wird diese Bleichwirkung durch die Anwesenheit freier Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist. Die grüne Färbung eines Gemisches von 100 Raumtheilen Eisenchlorid- und eben so viel Indigolösung mit einem Raumtheil Salzsäure versetzt, ist nach 24 Stunden noch nicht merklich verändert und Gemische, die viel weniger Eisenchloridlösung, z. B. nur 1—2 % enthalten, scheinen nach wochenlangem Stehen nichts von der ursprünglichen Stärke ihrer blauen Färbung eingebüsst zu haben, was beweist, dass verhältnissmässig kleine Mengen freier Salzsäure u. s. w. das Bleichvermögen der Eisenoxidsalze gegenüber der Indigolösung so gut als aufheben.

Einen genau entgegengesetzten Einfluss übt die schweflichte Säure auf das Bleichvermögen der gelösten Eisenoxidsalze aus. 1000 Raumtheile unserer normalen Indigolösung mit einem Raumtheil wässriger schweflichten Säure und einem Raumtheil Eisenchloridlösung vermischt, werden im Laufe von sechs Minuten vollständig entbläut, und natürlich erfolgt diese Entfärbung in noch kürzerer Zeit mit Gemischen, welche auf die gleiche Menge Eisenchloridlösung und schweflichter Säure kleinere Quantitäten Indigolösung enthalten, z. B. nur 100 Raumtheile, in welchem Fall die Entbläuung des Gemisches innerhalb weniger Sekunden, also beinahe augenblicklich erfolgt.

Hat ein Theil Eisenchloridlösung unter Mitwirkung der schweflichten Säure 1000 Theile Indigolösung zerstört, so ist damit das Bleichvermögen des vorhandenen Eisensalzes noch nicht völlig erschöpft; denn es lassen sich im Laufe einer Stunde noch weitere 200 Theile Indigolösung entbläuen, aus welchen Thatsachen erhellt, dass die schweflichte Säure das Bleichvermögen der Eisenoxidsalze in ei-

nem ausserordentlichen Grade steigert, während die Salzsäure u. s. w. dasselbe aufhebt.

Die einander entgegengesetzten Einflüsse, welche die Salzsäure und schweflichte Säure auf die Eisenoxidsalze ausüben, liessen vermuthen, dass die eine dieser Säuren die Wirkung der andern, wenn nicht aufheben, doch verlangsamen werde, und dem ist auch so. Wenn 1000 Theile der normalen Indigolösung unter Beihülfe eines Theiles wässriger schweflichten Säure durch einen Theil Eisenchloridlösung im Laufe von sechs Minuten völlig entbläut werden, so erfordert das gleiche Gemisch, das aber überdiess noch einen Theil Salzsäure enthält, zu seiner vollständigen Entfärbung eine volle halbe Stunde, woraus erhellt, dass diese Säure die Wirkung der schweflichten Säure auf die Eisenoxidsalze zwar nicht aufhebt, aber doch merklich verlangsamt.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, lässt sich ein gelöstes Eisenoxidsalz hinsichtlich der Veränderlichkeit seines Bleichvermögens einerseits mit dem Jod-, anderseits mit dem Chlorwasser vergleichen. Was das wässrige Jod betrifft, so haben meine frühern Versuche dargethan, dass sein Bleichvermögen schon durch kleine Mengen Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. so gut als aufgehoben wird, und aus den obigen Angaben geht hervor, dass die genannten Säuren auch eine gleiche Wirkung auf die gelösten Eisenoxidsalze hervor bringen. Vorhin Gesagtem zufolge erhöht die schweflichte Säure das Bleichvermögen der Eisenoxidsalze in ähnlicher Weise, in welcher die Salzsäure u. s. w. dasjenige des Chlorwassers steigert, womit jedoch nicht gesagt sein soll, dass ich in beiden Fällen die nächste Ursache beider Wirkungen als die gleiche betrachte.

Bekannt ist, dass die schweflichte Säure die Lösungen aller Eisenoxidsalze tief braunroth färbt, und ich finde,

dass eine wässrige Eisenchloridlösung, die nur $^1/_{10000}$ dieses Salzes enthält, durch wässrige SO_2 noch merklich stark gebräunt wird. So lange nun ein solches Gemisch noch gefärbt erscheint, besitzt es auch die Fähigkeit, zugefügte Indigolösung rasch zu entfärben. Bekanntlich verschwindet aber diese Färbung allmählig von selbst in Folge der Reduction des Eisenoxides zu Oxidul und der Oxidation der schweflichten Säure zu Schwefelsäure; mit welcher Entfärbung auch das Bleichvermögen verschwindet.

Die durch SO_2 verursachte rothbraune Färbung einer Eisenoxidsalzlösung wird aber sofort durch kleine Mengen der kräftigern Säuren, z. B. der Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. zum Verschwinden gebracht, mit welcher Entfärbung auch in diesem Falle die Eigenschaft des Gemisches verloren geht, die Indigolösung rasch zu zerstören, obwohl dessen Bleichkraft dadurch nicht aufgehoben, sondern nur deren Wirkung verlangsamt wird, wie weiter oben schon erwähnt worden.

Nach meinen Beobachtungen bewirkt die Wärme ähnlich der schweflichten Säure eine noch deutliche Bräunung selbst stark verdünnter Eisenoxidsalzlösungen, z. B. einer solchen, die nur $^1/_{10000}$ Eisenchlorides enthält und desshalb so gut als farblos ist. Erhitzt man dieselbe nahe bis zu ihrem Siedpunkte, so erscheint sie augenfälligst gefärbt und solche durch die Wärme gebräunten Salzlösungen entbläuen auch die Indigotinctur ungleich rascher, als es die kalten, d. h. ungefärbten, thun. Worauf nun auch die durch Wärme oder schweflichte Säure bewirkte Färbung der Eisenoxidsalzlösungen beruhen mag, gewiss ist, dass diese optische Veränderung mit der Kräftigkeit des Bleichvermögens der genannten Lösungen Hand in Hand geht, welche Thatsache desshalb auch der Vermuthung Raum gibt, dass beiden Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege. Durch die Wärme wie durch die schweflichte Säure wird

die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxid enthaltenen Sauerstoffäquivalentes gesteigert und dadurch auch das lichtauslöschende Vermögen der gelösten Eisenoxidsalze erhöht.

Die wohl bekannte Thatsache, dass so viele Sauerstoffverbindungen und namentlich Metalloxide mit der Erhöhung der Temperatur dunkler und gleichzeitig chemisch thätiger werden, d. h. kräftiger andere Stoffe zu oxidiren vermögen, beruht meiner schon früher ausgesprochenen Ansicht gemäss zunächst darauf, dass der Sauerstoff auch um so stärker auf das ihn treffende Licht einwirkt, d. h. um so mehr dasselbe auslöscht, je chemisch erregter derselbe isi, wesshalb ich auch zu vermuthen geneigt bin, dass der ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte ein gefärbtes Gas sei.

Chlorsäure und deren Salze. Nach meinen Versuchen ist diese Säure im verdünnten Zustand unfähig, die Indigolösung zu zerstören, wie bekanntlich auch deren Salze kein Bleichvermögen besitzen, während die eine und die andern unter Mitwirkung der schweflichten Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur die Tinctur rasch zerstören. 500 Gramme unserer normalen Indigolösung mit einem Gramm Kalichloratlösung von 1 % Salzgehalt und einem Gramm wässriger schweflichten Säure vermischt, sind schon in wenigen Minuten zerstört, und ich füge bei, dass in gleicher Weise auch die Ueberchlorsäure und deren Salze sich verhalten.

Chromsäure und deren Salze. Eine conzentrirte Lösung dieser Säure zerstört die Indigolösung ziemlich rasch, während die stark verdünnte Säure kaum noch Bleichvermögen besitzt. 500 Gramme der normalen Indigolösung mit einem Gramm Chromsäurelösung vermischt, die ¼ % CrO_3 enthält, erscheint nach wochenlangem Stehen noch eben so stark als anfänglich gebläut; fügt man aber diesem Gemisch einige Gramme wässriger schweflichten Säure

zu, so wird es schon nach wenigen Minuten entbläut sein und es können unter dem Einflusse von SO_2 durch die gleiche Menge der verdünnten Chromsäurelösung sogar 900 Gramme Indigotinctur zerstört werden. Wie die Lösung der freien Säure, verhält sich auch diejenige der chromsauren Salze, z. B. des Kalimono- oder Bichromates.

Was die verdünnte und von NO_4 vollkommen freie Salpetersäure betrifft, so wirkt sie nach meinen Erfahrungen in der Kälte nicht im mindesten zerstörend auf die Indigolösung ein und es können z. B. 500 Gramme normaler Indigotinctur, mit einem Gramm Salpetersäure von 1,45 versetzt, wochenlang stehen, ohne dass eine merkliche Entfärbung des Gemisches stattfände. Setzt man aber demselben einige Gramme wässriger schweflichten Säure zu, so wird es im Laufe von 24 Stunden völlig entbläut sein. In gleicher Weise verhalten sich die Nitrate, deren Lösungen unter dem Einflusse von SO_2 die Indigolösung allmählig zerstören.

Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass in all den besprochenen Fällen die schweflichte Säure keinen unmittelbaren Theil an der hervorgebrachten Bleichwirkung hat und es einzig der Sauerstoff der Eisenoxidsalze, Chlorate, Chromate u. s. w. ist, durch welchen die Zerstörung des Indigos bewerkstelliget wird, wie schon daraus erhellt, dass die Eisenoxidsalze zu Oxidulsalzen, die Chromsäure zu Chromoxid u. s. w. reducirt werden. Der von diesen Verbindungen abgegebene Sauerstoff dient aber nicht nur zur Zerstörung des Indigos, sondern auch zur Oxidation der schweflichten Säure, die in all den erwähnten Fällen in Schwefelsäure verwandelt wird, welche zwischen dem Indigo und SO_2 stattfindende Theilung des Sauerstoffes aus folgender Angabe erhellt. Eine gegebene Menge mit Salzsäure vermischter und bis zum Sieden erhitzter Kalichloratlösung wird eine gewisse Menge Indigotinctur

zerstören. Nach meinen Versuchen vermag aber dasselbe Quantum der besagten Chloratlösung unter Mithülfe der schweflichten Säure nur ungefähr die Hälfte der gleichen Indigotinctur zu entbläuen, wodurch die Bleichkraft des angewendeten Chlorates völlig erschöpft ist, wie sich daraus ergibt, dass unser durch die Vermittlung von SO_2 entfärbtes Gemisch, mit Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, keine weitere Indigolösung mehr zu zerstören vermag und dass unter diesen Umständen die schweflichte Säure verschwindet und SO_3 an deren Stelle tritt, ist eine selbstverstandene Sache.

Mit dem Vermögen der schweflichten Säure, die oxidirende Wirksamkeit der Eisenoxidsalze u. s. w. zu erhöhen, hängt nach meinem Ermessen die schon längst von mir ermittelte Thatsache zusammen, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse der schweflichten Säure und des Sonnenlichtes auch der gewöhnliche Sauerstoff die Fähigkeit erlangt, die Indigolösung ziemlich rasch zu zerstören, eine Wirkung, welche er für sich allein entweder gar nicht oder doch in kaum merklichem Grade hervorzubringen vermag. Und dass auch unter diesen Umständen der vorhandene Sauerstoff zwischen dem Indigo und der schweflichten Säure sich theilt, ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken.

VI.

Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe.

Nachdem ich vor zwei Jahren in einem kleinen von Herrn Schafhäutl mir überschickten Handstücke des schwarzblauen Wölsendorfer Flussspathes die Anwesenheit kleiner

Mengen Antozones aufgefunden hatte, wünschte ich zum Behufe weiterer Untersuchungen grössere Massen dieses interessanten Minerales zu erhalten, erfuhr aber zu meinem Bedauern, dass kein solches mehr zu bekommen sei. Bei einem Besuche in München zu Ostern 1861 fand ich dort in den öffentlichen Sammlungen mehrere Stücke Wölsendorfer Flussspathes auf, welche antozonhaltig waren, und der damalige Vorstand des K. Bayerschen Bergwesens, Herr Staatsrath von Herrmann, hatte die Güte, auf mein Gesuch Nachforschungen nach weiterem Material an dem Fundorte zu veranlassen, welche ihn zu dem erwünschten Ergebnisse führten, mir davon einen ganzen Zentner zur Verfügung stellen zu können.

Bei einer genauen Untersuchung der erhaltenen Spathstücke fand ich, dass mit Bezug auf deren Antozongehalt nicht nur zwischen ihnen selbst, sondern auch den verschiedenen Theilen eines und eben desselben Stückes ein grosser Unterschied bestehe. Manche Stücke, und diess war bei weitem mit dem grössern Theile des mir überschickten Spathes der Fall, enthielten keine Spur von Antozon, d. h. lieferten mit Wasser zusammen gerieben nicht die geringste Menge des jetzt so leicht nachweisbaren Wasserstoffsuperoxides, und natürlich entwickelten solche Spaththeile auch nicht den allerschwächsten Geruch nach Antozon. Manches Stück war so, dass gewisse Stellen desselben verhältnissmässig viel Antozon einschlossen, also mit Wasser zusammen gerieben merkliche Mengen HO_2 lieferten, oder mit dem Hammer angeschlagen, einen starken Geruch entwickelten; während andere Stellen als ontozonarm oder antozonfrei sich erwiesen, aus welchen Angaben erhellt, dass in dem Wölsendorfer Flussspathe das Antozon sehr ungleich vertheilt ist, eine bemerkenswerthe Thatsache, auf welche ich später noch einmal zurückkommen werde.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die antozonrei-

chen Stücke von den antozonarmen und antozonfreien schon äusserlich sich unterscheiden. Die erstern sind nemlich ohne Ausnahme tief schwarzblau, haben ein mattes Aussehen, lassen sich ziemlich leicht zerreiben und zeigen eine stengelige Absonderung, während die beiden letztern merklich stark glänzen, weniger leicht zerreiblich wie auch heller gefärbt sind und eine mehr körnige als stengelige Absonderung zeigen. Ich muss noch beifügen, dass unter den mir zugeschickten Flussspathstücken auch violette und grüne sich befanden, die ebenfalls keine Spur von Antozon enthielten.

Da es mir unwahrscheinlich vorkam, dass der Wölsendorfer Flussspath durch seine Antozonhaltigkeit einzig dastehe, so habe ich diese Mineralart von möglichst vielen Fundorten auf Antozon geprüft: farblosen, gelben, grünen, violetten, blauen Spath, und keinen derselben gefunden, der diese Sauerstoffmodification enthalten hätte, mit Ausnahme zweier kleinen tiefblauen Stückchen, als deren Fundort England angegeben war und die wahrscheinlich von Derbyshire stammen.

Wie ich glaube, berechtigen die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu der Annahme, dass das Antozon nie in einem andern als tiefblauen Flussspath angetroffen werde, ohne dass aber desshalb in jedem so gefärbten Spath dasselbe vorkäme. Dieses nie fehlende Zusammengehen von Antozonhaltigkeit mit tiefblauer Färbung scheint daher keine blosse Zufälligkeit zu sein, sondern der Vermuthung Raum zu geben, dass beide Eigenschaften in einer nahen Beziehung zu einander stehen, über welchen wahrscheinlichen Zusammenhang ich weiter unten meine Ansichten aussprechen werde.

Bekanntlich kommt der Wölsendorfer Flussspath in Gängen vor, welche ein granitisches Gestein durchsetzen, und ich finde, dass durchschnittlich die Theile eines Spath-

stückes, welche den Gangwänden zunächst gelegen (was sich an der platten Fläche mancher Stücke noch leicht erkennen lässt) an Antozon am reichsten wie auch am tiefsten gefärbt sind und der Gehalt des Minerales an ⊕ einwärts dieser Stellen immer mehr abnimmt, bis er in einer gewissen Entfernung gänzlich fehlt. Ausnahmsweise habe ich jedoch an einigen Stücken bemerkt, dass Stellen, weiter von der Gangwand entfernt als andere, wieder reicher als die letztern an Antozon wurden, so dass bei der Untersuchung grösserer Massen des Wölsendorfer Spathes wohl auch der Fall beobachtet werden dürfte, dass antozonreiche Schichten mit antozonarmen und antozonfreien wechseln.

Was die chemische Natur des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Färbstoffes betrifft, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie organischer Art sei, und zwar schon aus dem einfachen Grunde, weil derselbe bei höherer Temperatur zerstört, d. h. der blaue Spath weiss wird mit einem leichten Stich ins Röthliche, welcher von einem kleinen Gehalt an Eisenoxid herrührt. Aus tief schwarzblauem und möglichst fein gepulvertem Spathe lässt sich allerdings weder durch Wasser, Weingeist, Aether noch irgend ein anderes Lösungsmittel etwas ausziehen, was diese Flüssigkeiten nur im Geringsten zu färben vermöchte, und eben so kann man das blaue Spathpulver mit Chlorwasser, Chlorkalklösung u. s. w. noch so lange behandeln, ohne dass dasselbe entfärbt würde. Diese Unzerstörbarkeit ist indessen nach meinem Dafürhalten nur scheinbar und beruht einfach darauf, dass der Farbstoff in einer Materie sich eingeschlossen findet, welche in Chlorwasser u. s. w. unauflöslich ist. Da nun jedes Spathstäubchen, wie klein es auch sein mag, immer noch körperlichen Umfang hat, so kann der in seinem Innern enthaltene Farbstoff durch die besagten Mittel eben so wenig zerstört werden, als

diess geschähe, falls er in Glasröhrchen eingeschlossen, mit den gleichen Flüssigkeiten behandelt würde. Ganz anders verhält sich der Spath bei seiner Erwärmung mit Schwefelsäure, wodurch das Mineral aufgeschlossen wird in Folge der Bildung von Gyps und Fluorwasserstoffsäure, unter welchen Umständen auch der blaue Farbstoff des Spathes vollständig verschwindet.

Was die Menge des in diesem Mineral enthaltenen Pigmentes betrifft, so kann sie als beinahe verschwindend klein angesehen werden, wie daraus erhellt, dass 10 Gramme tief schwarzblauen und scharf getrockneten Spathpulvers nach der Zerstörung des Farbstoffes durch Glühen kaum ein Milligramm an Gewicht einbüssen, welcher Verlust selbst wohl nur zum kleinsten Theile auf Rechnung des Pigmentes gesetzt werden dürfte. Hieraus folgt, dass in den heller gefärbten Spathstücken noch weniger Farbstoff enthalten ist, was also auf eine ausserordentlich grosse Farbenintensität des fraglichen Pigmentes schliessen lässt, vergleichbar mit derjenigen, welche die aus dem Anilin bereiteten Pigmente besitzen.

Wenn aber das ausnahmslose Zusammengehen der Antozonhaltigkeit mit der Färbung des Wölsendorfer Flussspathes auf einen genetischen Zusammenhang beider Eigenschaften hindeutet, so fragt es sich, worin derselbe bestehe. Der dermalige Stand unseres chemischen Wissens gestattet es zwar nicht, diese Frage jetzt schon genügend zu beantworten, doch aber halte ich dafür, dass bereits mehrere Thatsachen solcher Art vorliegen, dass sie für eine künftige Lösung des Räthsels einen sichern Anhaltspunkt gewähren dürften. Und ich will es nun schliesslich versuchen, meine Ansichten über diesen Gegenstand kurz zu entwickeln, zu welchem Behufe ich jedoch vorher noch einige chemische Bemerkungen vorausschicken muss.

Auf die Ergebnisse zahlreicher Versuche gestützt, nehme

ich bekanntlich drei verschiedene allotrope Zustände des Sauerstoffes an: einen neutralen und zwei thätige einander entgegengesetzte Zustände, welche ich mit O, ⊕ und ⊖ bezeichne. In einer Anzahl von Fällen langsamer Oxidation treten aus O die beiden thätigen Gegensätze ⊕ und ⊖ hervor, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoffe geschieht und welche Zustandsveränderung ich die chemische Polarisation dieses Elementes nenne. Die unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers aus O hervorgehenden ⊕ und ⊖ sind so, dass ersteres mit HO Wasserstoffsuperoxid = HO + ⊕ bildet, während ⊖ theilweise den Phosphor oxidirt, theilweise seiner Gasförmigkeit halber in die umgebende Luft sich zerstreut, worauf bekanntlich die Ozonisation derselben mittelst Phosphors beruht.

Meine Versuche haben des Fernern dargethan, dass ein ähnlicher Vorgang auch bei der langsamen Oxidation anderer unorganischer wie organischer Substanzen in wasserhaltigem O stattfinde, z. B. der Mehrzahl der Metalle, Gerbsäuren, Pyrogallussäure u. s. w., welche letztere Materie in dieser Beziehung ganz besonders lehrreich ist. Diese unter geeigneten Umständen so leicht oxidirbare Substanz wird in ihrem festen Zustande von O nicht, eben so wenig von ⊕ oder HO + ⊕, dagegen kräftigst von ⊖ oder seinen Verbindungen: den Ozoniden angegriffen unter Bildung tief gefärbter Materien, der sogenannten Huminsubstanzen. In Berührung mit Wasser der Einwirkung von O ausgesetzt, erleidet die Pyrogallussäure eine ähnliche Veränderung, woher es kommt, dass die wässrige, anfänglich farblose Lösung derselben an der Luft allmählig sich bräunt, ein Vorgang, welcher bekanntlich durch die Anwesenheit irgend eines alkalischen Oxides ganz ausserordentlich beschleuniget wird. Ich habe nun zu seiner Zeit ge-

zeigt, dass mit der Bräunung der reinen wässrigen oder kalihaltigen Pyrogallussäurelösung, d. h. mit der Bildung der tiefgefärbten Huminsubstanzen das Auftreten von Wasserstoffsuperoxid Hand in Hand geht, und da nach meiner Annahme diese Verbindung = HO + ⊕ ist und dieselbe keine oxidirende Wirkung auf die Pyrogallussäure hervorbringt, so schliesse ich aus den angegebenen Thatsachen, dass wie O unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers in ⊕ und ⊖ übergeführt wird, der neutrale Sauerstoff auch unter demjenigen der Pyrogallussäure und des Wassers chemisch polarisirt werde, wobei das auftretende ⊖ die organische Säure zu Huminsubstanzen oxidirt und ⊕ mit Wasser zu HO + ⊕ zusammentritt, welche Verbindung erwähntermaassen gegen die Pyrogallussäure gleichgültig sich verhält. Eine andere in dieser Beziehung merkwürdige organische Substanz ist das Terpentinöl, welches nach meinen Beobachtungen den gewöhnlichen Sauerstoff ebenfalls in ⊕ und ⊖ (Antozon und Ozon) überführt, wovon das letztere einen Theil des Oeles in Harz verwandelt und ersteres mit einem andern Theile des Oeles als solches sich vergesellschaftet, aus welcher Verbindung es sich bekanntlich auf andere Substanzen, z. B. SO_2 übertragen lässt.

Um nun auf das im Wölsendorfer Flussspath enthaltene Antozon und Pigment zurück zu kommen, geht meine Vermuthung dahin, dass dieses ⊕ dem in Kristallisation begriffenen Mineral durch HO + ⊕ zugeführt und dieses Wasserstoffsuperoxid gerade so entstanden sei, wie es bei der langsamen Oxidation des Phosphors, vieler metallischen und organischen Substanzen, namentlich der Pyrogallussäure gebildet wird, d. h. in Folge der chemischen Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffes, bewerkstelliget unter dem Einfluss einer oxidirbaren organischen Materie und des Wassers. Das bei diesem Vorgange zum Vorschein gekommene

⊖ oxidirte die organische Materie zu blauen, violetten, grünen u. s. w. Farbstoffen, welche gleichzeitig mit dem aus ⊕ und HO entstandenen Wasserstoffsuperoxid in den krystallisirenden Spath eintraten und darin, wie in einem hermetischen Verschluss, Jahrtausende lang bis auf den heutigen Tag unverändert sich erhalten haben. Da aber ⊕ nicht als HO + ⊕, sondern frei im Wölsendorfer Spathe vorhanden ist, indem erst beim Zusammenreiben des Minerales mit Wasser Wasserstoffsuperoxid entsteht, so muss jenes freie ⊕ durch irgend einen uns noch unbekannten Vorgang von dem ursprünglich mit ihm verbundenen Wasser abgetrennt worden sein.

Wie man leicht einsieht, fordert es die eben aufgestellte Hypothese, dass in dem Theile des Spathes, wohin das meiste Wasserstoffsuperoxid und mit ihm ⊕ gelangte, auch gleichzeitig die grössere Menge des Farbstoffes sich anhäufen musste, welcher nach meiner Annahme in Folge der oxidirenden Einwirkung von ⊖ auf die organische Materie gebildet wurde, und dass eben hierin der genetische Zusammenhang zwischen der Antozonhaltigkeit und der Färbung des Wölsendorfer Flussspathes bestehe.

Aus der oben erwähnten Thatsache, dass die den Gangwänden zunächst gelegenen Theile des Wölsendorfer Flussspathes durchschnittlich reicher als die davon entfernteren Stellen an Antozon sind, würde meiner Hypothese gemäss folgen, dass beim Beginne der Bildung dieses Minerales in den Granitspalten des Wölsenberges die organische Materie, durch welche das atmosphärische O chemisch polarisirt und aus der das blaue Pigment erzeugt wurde, in grösserer Menge als später vorhanden gewesen sei. Man könnte sich aber vielleicht wundern, nicht sowohl darüber, dass in dem gleichen Gange verschieden tief gebläueter, sondern auch anders gefärbter Flussspath: grüner, violetter u. s. w. vorkomme, welche Farbenverschiedenheit sicherlich auch

auf chemische Unterschiede dieser färbenden Stoffe hinweist. Bedenkt man jedoch, dass aus einer und eben derselben organischen Materie, wie z. B. aus dem Anilin durch dessen Oxidation verschiedene Farbstoffe: rothe, blaue, gelbe, grüne, ja sogar tief schwarze erhalten werden, so muss es auch als möglich erscheinen, dass alle die verschiedenen Farbstoffe, welche in dem Flussspathe des gleichen Fundortes eingeschlossen sind, einen gemeinsamen Ursprung gehabt haben.

Da meines Wissens aller Flussspath, welche Färbung er auch haben mag, in der Hitze weiss wird, so lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass dieselbe von einer organischen Materie herrühre und von einer Anzahl anderer Materien, welche sich bei höherer Temperatur entfärben, wie z. B. der violette Amethyst, lässt sich das gleiche sagen. Da es nun nicht unmöglich ist, dass sämmtliche organische, in den Mineralien vorkommende Farbstoffe in ähnlicher Weise entstanden seien, wie ich mir denke, dass das blaue Pigment des Wölsendorfer Flussspathes sich gebildet habe, so wäre es im Interesse der Wissenschaft wünschenswerth, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob nicht auch in andern, durch organische Materien tief gefärbte Mineralien Antozon sich nachweisen lasse, wie z. B. in dem bisweilen prachtvoll tiefblau gefärbten Steinsalze.

VII.

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei höhern Temperaturen.

Das Wasserstoffsuperoxid gilt als eine der lockersten chemischen Verbindungen, weil es schon für sich allein in der Kälte allmählig, bei höherer Temperatur mit stürmischer

Heftigkeit in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt. Man sollte daher vermuthen, dass HO_2 bei höhern Wärmegraden, z. B. bei der Siedhitze des Wassers sich nicht bilden könnte; es werden jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, dass die Sache anders sich verhalte.

Vorerst will ich bemerken, dass nach meinen Versuchen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid, welches jedoch unter Mitwirkung einiger Tropfen Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch augenblicklich auf das Tiefste bläut oder noch merklich die angesäuerte Lösung des Kalipermanganates entfärbt, fünf Stunden lang in siedendem Wasser stehen kann, ohne dadurch das Vermögen zu verlieren, in noch augenfälliger Weise die erwähnten Reactionen hervorzubringen. Eine solche Flüssigkeit noch länger auf einer Temperatur von 100° erhalten, verliert jedoch endlich diese Eigenschaft, zum Beweise, dass das darin enthaltene Wasserstoffsuperoxid nach und nach gänzlich zersetzt wird.

Trägt man in siedendes, mit einiger Fluorsiliciumwasserstoff- oder Salzsäure versetztes Wasser fein gepulvertes Bariumsuperoxid bis zur Sättigung der Säuren ein, so findet zwar eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt; es besitzt aber nichts desto weniger die abgekühlte Flüssigkeit noch die Eigenschaft, durch Chromsäurelösung tief gebläut zu werden, die angesäuerte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entwickelung von Sauerstoffgas zu entfärben und unter Beihülfe gelösten Eisenvitrioles den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, Reactionen, welche, wie man sieht, über den HO_2-Gehalt unserer Flüssigkeit keinen Zweifel übrig lassen und daher auch beweisen, dass das Wasserstoffsuperoxid selbst beim Siedpunkte des Wassers gebildet werden kann.

Meine frühern Versuche haben gezeigt, dass während der langsamen, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser erfolgenden Oxidation vieler unorganischen

und organischen Materien in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides entstehen und wie in mancher andern, so auch in dieser Beziehung die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft typisch sei.

Die vorhin erwähnten Thatsachen, wie auch einige theoretischen Gründe, liessen mich vermuthen, dass unter der Mitwirkung des Phosphors oder anderer leicht oxidirbaren Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt werden könne, selbst mit siedendem Wasser zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, und wie man sofort sehen wird, ist die Richtigkeit dieser Vermuthung durch die Ergebnisse meiner Versuche vollkommen bestätiget worden.

Erster Versuch mit Phosphor. Ich erhitzte in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten litergrossen Kolben 100 Gramme reinen Wassers bis zum Sieden, führte dann fünf Gramme Phosphors in die Flüssigkeit ein und schüttelte bei verschlossenem Gefäss das Ganze einige Minuten lang lebhaft zusammen, mehrere Male die Luft des Kolbens erneuernd in der Absicht, eine gehörig sauerstoffreiche Atmosphäre mit dem Phosphor in Berührung zu erhalten. Das auf diese Weise behandelte und wieder erkälteto Wasser brachte nun alle das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen hervor: es bläuete den Jodkaliumkleister auf das Tiefste beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung, entfärbte noch merklich angesäuertes gelöstos Kalipermanganat, wie es auch, wenn durch Indigotinctur etwas gebläut, den Farbstoff unter Mithülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung ziemlich rasch zerstörte.

Wie ich schon vor einigen Jahren zeigte, ist die gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether ein gutes Reagens auf das Wasserstoffsuperoxid, obwohl es an Empfindlichkeit dem Jodkaliumkleister, der angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w. weit nachsteht; denn durch erstere

lässt sich im Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlich erkennen, während davon mittelst Chromsäure und Aether höchstens $^1/_{30000}$ nachgewiesen werden kann. Besagtes Wasser mit dem gleichen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung einige Augenblicke zusammen geschüttelt, bläute diesen Aether zwar äusserst schwach, wurde derselbe aber zu wiederholten Malen mit neuen Portionen unseres Wassers und einiger Chromsäure behandelt, so nahm er eine deutlich lasurblaue Färbung an, welche Thatsachen beweisen, dass beim Schütteln siedenden Wassers mit Phosphor und gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides gebildet werden. Versteht sich von selbst, dass unter diesen Umständen phosphorichte und Phosphorsäure entsteht, wie sich auch kleine Mengen Ammoniaknitrites erzeugen, welche dem in Rede stehenden Wasser die Eigenschaft ertheilen, schon für sich allein den Jodkaliumkleister, wenn auch nur schwach, doch noch deutlich zu bläuen. Selbstverständlich wird aus diesem Nitrite durch die gleichzeitig gebildeten Phosphorsäuren, welche vom Wasser aufgenommen werden, NO_3 in Freiheit gesetzt, wesshalb die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag.

Diese Färbung verursacht aber das säuerliche Wasser nur im frischen Zustande; nachdem es einige Zeit gestanden, vermag es dieselbe nur noch unter Mitwirkung einer Eisenoxidulsalzlösung hervorzubringen, welche Veränderung ohne Zweifel ihren Grund darin hat, dass das freie in Wasser gelöste NO_3 seinen thätigen Sauerstoff dem vorhandenen PO_3 bald überlässt, während bekanntermaassen das Wasserstoffsuperoxid mit der bezeichneten Säure längere Zeit gemischt sein kann, ohne an sie Sauerstoff abzugeben.

Zweiter Versuch mit Bleiamalgam. Schüttelt man 100 Gramme siedendes Wasser, das 1 % Schwefelsäure enthält, mit 150 Grammen eines bei gewöhnlicher

Temperatur dickflüssigen Bleiamalgames 5—6 Minuten lang in einem lufthaltigen litergrossen Kolben lebhaft zusammen, so wird die vom entstandenen Sulfat abfiltrirte und erkältete Flüssigkeit beim Zusammenschütteln mit einem gleichen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung den Aether, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen, welche Reaction allein schon die Anwesenheit einer merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxid ausser Zweifel stellt, wesshalb es sich auch von selbst versteht, dass die gleiche Flüssigkeit den Jodkaliumkleister unter Mithülfe der Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, oder die zugetröpfelte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgasbläschen entfärbt.

Ich füge hier noch bei, dass beim Schütteln siedend heissen, durch SO_3 angesäuerten Wassers mit reinen Kupferspähnen und atmosphärischer Luft zwar kleine, aber mittelst Jodkaliumkleisters u. s. w. immer noch deutlich nachweisbare Mengen von HO_2 entstehen und eben so beim Schütteln reinen heissen Wassers mit amalgamirten Zink- oder Kadmiumspähnen und Luft.

Dritter Versuch mit Galläpfelgerbsäure u. s. w. Schon vor einiger Zeit ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die genannte Säure, wie auch ihre Abkömmlinge: die Gallus- und Pyrogallussäure, bei gewöhnlicher Temperatur mit kalihaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff so lange geschüttelt, bis sie völlig zerstört oder in sogenannte Huminsubstanzen umgewandelt sind, eine Flüssigkeit liefern, welche merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides enthält. Werden 100 Gramme 2% Kali enthaltendes und bis zum Sieden erhitztes Wasser in einem geräumigen Kolben mit zwei Decigrammen Galläpfelgerbsäure und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen geschüttelt und übersäuert man dann diese Flüssigkeit mit SO_3, so wird dieselbe, mit dem glei-

chen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether ganz deutlich bläuen, wie sie selbstverständlich auch die sonstigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides hervor bringt. Auf die gleiche Weise verhält sich die Gallus- und Pyrogallussäure, falls dieselben gerade so, wie die Gerbsäure behandelt werden, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nur ein Decigramm dieser Säure auf 100 Gramme des kalihaltigen Wassers anwendet.

Bekanntlich nimmt das Hämatoxylin ähnlich den genannten Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit gelöster Alkalien gierigst Sauerstoff auf, und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass auch bei diesem Oxidationsvorgange Wasserstoffsuperoxid gebildet werde. Ich finde nun, dass noch nachweisbare Mengen dieser Verbindung beim Schütteln siedend heissen kalihaltigen Wassers mit dem erwähnten Chromogen und atmosphärischer Luft entstehen. Schüttelt man 100 Gramme des besagten Wassers mit einem Decigramm Hämatoxylins und Luft so lange zusammen, bis die Flüssigkeit eine schmutzig-braune Farbe angenommen, übersäuert man sie hierauf mit SO_3 und behandelt sie dann mit Thierkohle, so wird dieselbe, wenn abfiltrirt mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem gleichen Raumtheile Aethers zusammen geschüttelt, diesen noch deutlich bläuen. Die Thierkohle wird in der Absicht angewendet, aus der Flüssigkeit die gefärbten Substanzen zu entfernen, welche, in Aether sich lösend, die schwach blaue Färbung desselben verhüllen würde.

Vierter Versuch mit der Indigoküppe. Die merkwürdige Thatsache, dass eine Lösung des reducirten Indigos in wässrigen Alkalien, bei gewöhnlicher Temperatur mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bis zur völligen Oxidation des vorhandenen Chromogenes geschüttelt, die Bilduug merklicher Mengen Wasser-

stoffsuperoxides verursacht, ist von mir schon vor einiger Zeit mitgetheilt worden und meine neuern Versuche zeigen, dass die Erzeugung von HO_2 auch dann noch stattfindet, wenn man die auf 100° erhitzte Küppe mit Sauerstoffgas oder Luft schüttelt, obwohl unter diesen Umständen, wie sich diess übrigens von selbst versteht, die Menge des erhaltenen Superoxides nicht so gross ist, als diejenige, welche man, alles übrige sonst gleich, bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Denjenigen, welche diese Versuche zu wiederholen beabsichtigen, bringe ich schon anderwärts Bemerktes in Erinnerung, dass wenn ich die Küppe, nachdem aus ihr durch Schütteln mit Luft aller Indigo gefällt ist, sofort mit SO_3 übersäuert und dann filtrirt werden muss, wenn man mit der Flüssigkeit die Wasserstoffreactionen hervorbringen will.

Noch muss ich hier an die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache erinnern, dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers, die bei einer Temperatur von 140° angefacht wird und bei welcher eine merklich starke Wärmeentwickelung stattfindet, so viel Wasserstoffsuperoxid sich bildet, dass dasselbe mittelst Aethers und Chromsäurelösung nachgewiesen werden kann.

Wenn nun obigen Angaben gemäss in so verschiedenartigen Fällen langsamer Oxidation, finde dieselbe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur statt, Wasserstoffsuperoxid sich bildet, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch noch in vielen andern Fällen ein Gleiches geschehe; ja ich bin geneigt zu glauben, dass überall, wo die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist, damit der freie gewöhnliche Sauerstoff auf irgend eine Materie oxidirende Wirkungen hervor bringe, da immer auch Wasserstoffsuperoxid erzeugt werde, eine Vermuthung, die mich hauptsächlich veranlasst hat, die oben beschriebenen Versuche anzustellen. Und da mir dieser Gegenstand von nicht ge-

ringer theoretischen Bedeutung zu sein scheint, so will ich mir schliesslich erlauben, über denselben noch einige Bemerkungen zu machen.

Bekanntlich nehme ich an, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher keine einzige Materie zu oxidiren vermöge und erst eine allotrope Zustandsveränderung erleiden müsse, bevor er zu irgend einem Oxidationswerke geschickt sei. Eben so glaube ich aus einer Anzahl von mir ermittelter Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Modificationen des Sauerstoffes gebe: ⊕ und ⊖, welche unter geeigneten Umständen gleichzeitig aus O hervorgehen. Von ⊖ (dem Ozon) lehrt die Erfahrung, dass es ohne weitere Vermittlung schon in der Kälte eine grosse Zahl einfacher und zusammengesetzter Stoffe zu oxidiren vermag und von ⊕ (dem Antozon) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass es als solches selbst gegen viele leicht oxidirbaren Substanzen, z. B. gegen den Phosphor, reducirten Indigo, die Pyrogallussäure, das Hämatoxylin u. s. w. chemisch gleichgültig sich verhalte, während es dagegen bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxid zusammen tritt, mit welchem HO der ozonisirte Sauerstoff sich nicht chemisch vereinigen lässt.

Eines der Mittel, den neutralen Sauerstoff (O) in ⊕ und ⊖ überzuführen (chemisch zu polarisiren) besteht darin, denselben einerseits mit einer durch ⊖ leicht oxidirbaren Materie, andererseits mit Wasser gleichzeitig in Berührung zu setzen, und schon längst halte ich dafür, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem Sauerstoff uns den Hauptvorgang enthülle, von welchem die langsame Oxidation aller Materien in der atmosphärischen Luft bedingt ist. Es wird mir desshalb auch gestattet sein, über die besagte Verbrennung des Phosphors noch einige weitere Worte zu sagen.

Bei einer Temperatur von 0° wird der mit Wasser und

atmosphärischem Sauerstoff in Berührung stehende Phosphor so gut als gar nicht oxidirt, wie auch nach meinen Beobachtungen unter diesen Umständen kein Ozon zum Vorschein kommt noch Wasserstoffsuperoxid sich bildet. Bei 10° findet die Oxidation des Phosphors schon in merklichem Grade statt und treten, wenn auch kleine, doch schon nachweisbare Mengen Ozones und Wasserstoffsuperoxides auf, und je höher nun die Temperatur gesteigert wird, um so lebhafter oxidirt sich der Phosphor und um so reichlicher kommen Ozon und Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein.

Wie bereits bemerkt, bildet sich beim Schütteln des Phosphors mit kochend heissem Wasser und atmosphärischer Luft im Laufe weniger Minuten schon so viel Wasserstoffsuperoxid, dass man dasselbe mittelst Aethers und Chromsäurelösung nachweisen kann; es tritt aber auch gleichzeitig so viel Ozon auf, dass ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapieres, in das Versuchsgefäss eingeführt, beinahe augenblicklich blauschwarz sich färbt.

Leicht sieht man jedoch ein, dass nicht mehr alles während des Schüttelns gebildete Wasserstoffsuperoxid in der Flüssigkeit angetroffen wird, da ein Theil desselben schon in Folge der obwaltenden hohen Temperatur wieder zersetzt werden muss; und eben so unschwer begreift sich auch, dass in der Luft des Versuchsgefässes nicht die ganze Menge des entstandenen Ozones mehr vorhanden sein kann, weil ein Theil davon zur Oxidation des Phosphors verwendet worden. Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff und das Wasserstoffsuperoxid sich gegenseitig zerstören, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen, ist ein weiterer Grund, wesshalb die Mengen des Ozons und Wasserstoffsuperoxides, welche beim Schütteln des Phosphors mit heissem Wasser und Luft auftreten, vermindert werden.

Wenn nun die Erfahrung lehrt, dass um so rascher Ozon und Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen, je höher die Temperatur ist, bei welcher gewöhnlicher Sauerstoff mit Phosphor und Wasser in Berührung gesetzt wird, und wenn nach meinem Dafürhalten dieses Auftreten von ⊖ und HO + ⊕ auf einer chemischen Polarisation von O beruht, so muss ich auch annehmen, dass der polarisirende Einfluss des Phosphors und Wassers auf den neutralen Sauerstoff mit der Temperatur gesteigert werde und hierin der nächste Grund liege, wesshalb die Oxidation des Phosphors u. s. w. durch die Wärme beschleuniget wird.

Wie diess von mir schon weiter oben und auch anderwärts ausgesprochen worden ist, halte ich dafür, dass die nächste Ursache jeder langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers bewerkstelligten Oxidation in der chemischen Polarisation dieses O zu suchen sei und eben desshalb bei einem solchen Oxidationsvorgang auch immer Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, ohne dass desshalb auch freies Ozon auftreten müsste. Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors neben HO + ⊕ auch ⊖ zum Vorschein kommt, hängt nach meinem Dafürhalten mit der Verdampfbarkeit des Phosphors zusammen, für welche Annahme ich in frühern Abhandlungen meine Gründe angegeben habe. Thatsache ist jedenfalls, dass kein Körper unorganischer oder organischer Art, welcher weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Siedpunkte des Wassers verdampft, bei seiner langsamen Oxidation das Auftreten freien Ozones zu veranlassen vermag. Schüttelt man z. B. Bleiamalgam mit SO_3-haltigem Wasser und Sauerstoffgas bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, so wird zwar rasch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxides gebildet, ohne dass aber dabei auch nur eine Spur Ozones zum Vorschein käme, nach meiner Meinung einfach desswegen, weil alles am Blei auf-

tretende ⊖ sofort zur Oxidation des Metalles verwendet wird, wie diess aus der Bildung des Bleisulfates hervorgeht, welche unter diesen Umständen Platz greift. Ein gleicher Mangel an freiem Ozon bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxid zeigt sich in vielen andern Fällen, z. B. der mit kalihaltigem Wasser und Sauerstoff behandelten Pyrogallussäure, der mit Luft geschüttelten Küppe u. s. w.

Was nun endlich diejenigen zahlreichen Fälle langsamer Oxidation der Körper betrifft, bei welchen weder freies Ozon noch Wasserstoff zum Vorschein kommt, so werde ich dieselben demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln und darin zu zeigen suchen, dass sie keineswegs im Widerspruch mit meinen Ansichten stehen und es nur sekundäre Umstände sind, welche dabei das Auftreten von ⊖ und HO + ⊕ verhindern.

Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze.

Von Dr. Friedrich Goppelsröder.

Mitgetheilt der schweizerischen Naturforscher-Versammlung in Luzern den 24. September 1862.

Bei einer seit zwei Jahren begonnenen Arbeit über Farbstoffe widmete ich unter Anderm meine Aufmerksamkeit den bekannten Malvenblumen (flores malvæ arboreæ). Kocht man die Blumenblätter mit destillirtem Wasser aus, so erhält man eine klare, klebrige Flüssigkeit von nicht schöner violetrother Farbe, welche durch Säuren in karmesinroth verwandelt wird. Sättigt man die Säuren sorgfältig mit einem Alkali, so wird die violete Farbe wieder

hergestellt, und bei Mehrzusatz von Alkali geht das violet in grün über. Zieht man die Malvenblumen statt mit destillirtem Wasser mit Brunn- oder Flusswasser aus, so erhält man keine violetrothe, sondern eine schmutzig graugrün gefärbte Lösung. In dem mit destillirtem Wasser erhaltenen Auszug färbt sich Papier „Cendre de rose", in dem mit Säuren versetzten rosa.

Das erste Papier reagirt auf Säuren, das rothe Papier auf alkalisch reagirende Substanzen. Ueber die Empfindlichkeit ersteren Papieres habe ich aus Mangel an Zeit noch keine genügende Versuche angestellt, die folgende Notiz beschränkt sich auf das rothe Papier.

Anm. Die Buchstaben:

Cp. bedeuten Curcumapapier.

RLp. rothes und BLp. blaues Lakmuspapier.

RMblp. rothes Malvenblumenpapier.

BMblp. Cendre de rose gefärbtes Malvenblumenpapier.

I.

Reaction des rothen Papieres in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten.

Die ersten Versuche wurden mit Quell-, Brunn- und Flusswasser angestellt. In den Wasserstrahl des Brunnens meines Laboratoriums wurden gleichzeitig ein rothes Lakmus-, ein gelbes Curcuma- und ein rothes Malvenblumenpapier gehangen. Der rothe Lakmusstreif zeigte nach einer Minute einen kaum wahrnehmbaren bläulichen Schein, der Curcumastreif erst nach 5 Minuten einen bräunlichen Schimmer, der rothe Malvenblumenstreif aber färbte sich schon nach 16 Sekunden schwach, und nach einer Minute sehr stark blauviolet. Eben so verhielten sich die drei Papiere im Wasserstrahle anderer laufenden Brunnen Basels, welche in einem Liter durchschnittlich 0,3 bis 0,4 Gr. feste

Bestandtheile (hauptsächlich kohlensauren Kalk) enthalten. In geschöpftem Brunnwasser färbte sich Cp. nach 6 Minuten leise bräunlich, das RL. leise bläulich, das rothe Malvenblumenpapier sogleich violetblau und nach 5 Minuten grün. BMblp. verlor seinen violetlichen Ton und ging in grün über. Lag ein rother Malvenblumenstreif wenige Minuten in einem Brunnwasser oder in sonstigen schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeiten, so wurden diese nach Entfernung des Streifes und nach Zusatz einer Säure röthlich gefärbt. Der rothe Farbstoff löst sich in sehr verdünnten alkalisch reagirenden Flüssigkeiten zu einer so hellgrünlich gefärbten Lösung auf, dass man ihre Farbe wahrzunehmen nicht im Stande ist. Nach Zusatz einer Säure aber scheidet er sich aus seiner grün gefärbten Verbindung mit der Basis aus und erscheint mit der ihm eigenthümlichen und in höchst verdünnten Lösungen wahrnehmbaren rothen Farbe. Nach dreitägigem Liegen in den vor Luft geschützten Wassern blieb Cp. unverändert, RLp. wurde violetblau und der rothe Malvenblumenstreif grünlichgrau. Nach dreitägigem Liegen in vor Luft geschütztem (bei Basel geschöpftem) Rheinwasser, welches in einem Liter nur 0,1788 Gramme feste Bestandtheile enthielt, färbte sich RL. violetlichblau, Cp. gar nicht und RMblp. grünlichgrau. Im Wiesenwasser, welches in einem Liter nur 0,0742 Gramme feste Bestandtheile enthielt und nur spurenweise auf Kalk reagirte, blieb nach dreitägiger Einwirkung RLp. und C. völlig unverändert, RMblp. wurde schmutziggrau Nach vierzehntägigem Liegen in den folgenden in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrten Wassern sahen die Streifen auf folgende Weise aus:

a. Im Brunnwasser:

Cp. hatte eine gelbe Farbe mit schmutzigem Schein.

RLp. eine violetbläuliche Farbe.

RMblp. eine schwach graugrüne.

Die Brunnwasser zeigten keinen fauligen Geruch.

b. Im Rheinwasser:
Cp. hatte eine schmutziggelbe Farbe.
RLp. war beinahe entfärbt mit blossem schmutzigem Schein.
RMblp. verhielt sich wie RL.
Das Rheinwasser roch faulig.

c. Im Wiesenwasser:
Cp. war nur noch schwach gelb.
RLp. und RMblp. beinahe entfärbt.
Das Wiesenwasser roch faulig.

d. In einem Sodwasser:
Cp. noch etwas schwach gelb.
RLp. bläulichvioletlich.
RMblp. schwach graugrünlich.
Das Wasser roch nicht faulig und enthielt in einem Liter 1,0694 Gr. feste Bestandtheile, darunter viel kohlensauren Kalk.

Diese, sowie alle bis dahin angestellten Versuche, beweisen die empfindlichere oder rascher wahrnehmbare Reaktion des rothen Malvenblumenpapieres in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten; die zuletzt erwähnten Versuche deuten hin auf die Anwendbarkeit der gefärbten Papiere, namentlich des rothen Lakmus- und rothen Malvenblumenpapieres zum Nachweis der in Quell-, Brunn- und Flusswasser enthaltenen organischen Substanzen. In allen Wassern, welche organische Substanzen enthalten, werden die zwei Papiere nach kürzerer oder längerer Zeit entfärbt, während in solchen Wassern, welche frei davon sind, beide Papiere, die in Folge der Gegenwart alkalischer Substanzen angenommene blaue oder grüne Färbung mehr oder weniger vollständig beibehalten. Einen lösenden Einfluss üben die alkalischen Bestandtheile der Wasser für sich allein schon aus, so dass sich die Farben niemals vollständig erhalten.

Für den Geologen möchte die Empfindlichkeit des Mal-

venblumenpapieres von einigem Interesse sein, indem er sich dadurch auf Excursionen über die Qualität einer Quelle (respektive Kalkgehalt) in kürzerer Zeit, als mit den andern Papieren, Aufschluss zu verschaffen vermag. In drei dicht bei einander zu Tage getretenen Quellwassern reagirten die Reagenspapiere folgendermaassen:

In der Quelle Nro. 1 zeigte RLp. erst nach 90 Sekunden einen schwachen violetlichen Hochschein, in 2½ Minuten war es schwach violetlich; noch indifferenter war Cp.; RMblp. aber nahm schon nach 15 Sekunden einen violetlichen, nach 20 Sekunden einen blauvioleten Schein an, und nach Verfluss von 30 Sekunden war es ziemlich stark blau gefärbt. Ein geringer Unterschied zeigte sich in Quelle Nro. 2. In der Quelle Nro. 3 wurde aber Rothmalvenpapier nach ebenfalls 30 Sekunden weit stärker blau gefärbt, wie in den Quellen Nro. 1 und 2. Die violetliche Färbung, welche RLp. in der beinahe fünffachen Zeit in den drei Quellen zeigte, war für das Auge zu hell, als dass es die feinen Unterschiede wahrzunehmen im Stande gewesen wäre. Rothmalvenblumenpapier allein zeigte somit in Quelle Nro. 3 einen grössern Kalkgehalt wie in Nro. 1 und 2 an; dieses bestätigte sich auch durch die Analyse der drei Quellwasser:

Quelle			*feste Bestandtheile*		*kohlensaurer Kalk*
Nro. 1	enthielt in	1000 cc.	= 0,256 Gr.,	darin	0,2439 Gr.
„ 2	„	„	= 0,2588 „	„	0,2491 „
„ 3	„	„	= 0,2960 „	„	0,2621 „

In Natronlösung mit einem Gehalt von $\frac{1}{50000}$ caustischen Natrons, zeigte Cp. und RLp. nach einer Viertelstunde kaum einen bräunlichen und bläulichen Schein, RMblp. war aber nach 5 Minuten grauvioletlich gefärbt. Die Empfindlichkeit des Papieres geht viel weiter, doch wäre es eine unnütze Aufgabe, deren Grenze eher zu bestimmen, als

bis das zur Lösung des Natrons angewandte destillirte Wasser frei von Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak dargestellt werden kann.

Ein weiterer Beweis für die Empfindlichkeit des Papieres zeigt sich beim freien Aufbewahren desselben in bewohnten Räumen, wo es sich nach kurzer Zeit violetlich bis bläulichvioletlich färbt, während RLp. und Cp. unverändert bleiben. Nur in der freien Luft oder in wohl zugestöpselten Gläsern lässt sich das Papier aufbewahren. In der Nähe von Abtritten erleidet es rasch eine Veränderung.

II.

Verhalten des rothen Papieres gegen salpetrigsaure Salze.

In jedem destillirten Wasser färbt es sich schwach violet. Es wurde in verschiedenen Destillirblasen und zu wiederholten Malen destillirtes Wasser dargestellt und stets erhielt ich darin, wenn auch Jodkaliumstärkekleister mit Schwefelsäure nur eine sehr schwache Reaction auf Nitrite gaben, das heisst erst nach einer Viertelstunde eine schwache bläuliche Färbung verursachten, eine violetliche, nach einigen Minuten bläulichviolette Färbung des Reagenspapieres. Nicht nur in solchem destillirten Wasser, welches gegen RLp. sich indifferent verhält, färbt sich RMblp. violetlich, sondern auch in schwach saurem. Versetzt man destillirtes Wasser mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dass darin BLp. eben violetlich wird, so färbt sich darin Rothmalvenblumenpapier schwach violetlich. Bei Mehrzusatz von Schwefelsäure wird der Farbstoff abgelöst, somit die Reaktion verhindert.

Wie das destillirte Wasser verhält sich auch ein jedes Regenwasser, dessen steter Gehalt an salpetrigsaurem Ammoniak genügend dargethan worden ist. Schon nach einer Sekunde färbt sich darin der Streif violetlich bis blauvio-

let. Setzt man auch Schwefelsäure bis zur schwach violetlichen Färbung von blauem Lakmuspapier zu, so wird der Streif dennoch violet. Wird ferner ein Quell-, Brunn- oder Flusswasser mit so viel Säure versetzt, dass BLp. eben violetröthlich wird, so färbt sich der Malvenblumenstreif baldigst violet bis blauviolet.

Die Reaktion im Regen-, im destillirten und im schwach angesäuerten Brunnwasser schreibe ich dem in allen diesen Wassern enthaltenen salpetrigsauren Ammoniak zu, welches selbst da noch, wo der Jodkaliumstärkekleister unter Mitwirkung von Schwefelsäure unverändert bleibt, auf den Malvenblumenfarbstoff reagirt. Eine Lösung von chemisch-reinem kristallisirtem salpetersaurem Ammoniak reagirte weder auf BLp. noch auf RLp. und Cp.; Malvenblumenpapier wurde schwach violetlich gefärbt, was nur dem zur Lösung des Salzes angewandten destillirten Wasser zuzuschreiben ist. Nach Reduktion der Lösung mit Zinkamalgam wurde darin RLp. blau, BMblp. und RMblp. aber grün. Zur Saturation des durch die zu weit geschrittene Reduktion frei gewordenen Ammoniaks wurde die salpetrigsaure Ammoniaklösung mit Schwefelsäure bis zur schwach rothen Färbung des Blp. versetzt, wornach sich RMblp. sogleich violet, alsdann blauviolet und zuletzt beinahe rein blau färbte; BMblp. wurde etwas blässer und nahm einen grünlichgrauen Schein an. Wurde jedoch so viel Schwefelsäure zugesetzt, dass BLp. und BMblp. stark geröthet wurden, so blieb RMblp. unverändert roth.

Eine salpetersaure Ammoniaklösung, welche sich gegen Reagenspapiere ganz indifferent verhält, reagirte nach zehntägigem Zusammenstehen mit Schnitzeln schwedischen Papieres folgendermassen: Nach 11 Minuten langem Liegen in der Lösung färbte sich weder Cp. noch RLp., RMblp. aber wurde schon nach ½ Minute rothviolet, nach 2½ Minuten

blauviolet und nach 11 Minuten beinahe blau. Dasselbe geschah auch nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung.

In einer Lösung von salpetersaurem Kali wird RMblp. blos schwach violet, was ebensowohl dem destillirten Wasser wie Spuren von salpetrigsaurem Kali zugeschrieben werden kann. Wird jedoch die Lösung mit Zink reduzirt und bei allfällig zu weit geschrittener Reduktion Schwefelsäure bis zur violetlichen Färbung des BLp. zugesetzt, so färbt sich RMblp. blauviolet.

Wie die reduzirte Lösung des salpetersauren Kalis verhält sich eine Lösung gewöhnlichen Salpeters; giebt dieselbe nach der bekannten Methode mit Jodkalium u. s. w. selbst nach längerer Zeit erst eine schwache röthliche Färbung und färbt sich darin weder RLp. noch Cp., so verändert sich dennoch die Farbe des RMblp. in violetblau. Wie salpetrigsaures Ammoniak und salpetrigsaures Kali verhält sich auch salpetrigsaures Natron.

III.

Verhalten des rothen Papieres gegen thierische Flüssigkeiten und gegen Pflanzensäfte.

Das rothe Papier färbt sich in den thierischen Flüssigkeiten und in den Pflanzensäften, sowohl wenn dieselben neutral, als auch schwach angesäuert sind. Zu ungefähr hundert Malen untersuchte ich den zu verschiedenen Zeiten von gesunden und kranken Individuen gelassenen Harn, und stets färbte sich darin das Papier stark blauviolet. Ein alkalisch reagirender Harn, welcher roth Lakmus bläulich färbt, verändert Malvenpapier zuerst in blauviolet, dann in blau und zuletzt in grün; versetzt man ihn jedoch mit verdünnter Schwefelsäure bis zur rothen Färbung von Blp., so

wird RMblp. nicht mehr grün, sondern blauviolet. Selbst bei starkem Ansäuern färbt sich das Papier noch blauviolet; geht jedoch die Menge der Säure über eine gewisse Grenze, so übt sie ihre lösende Eigenschaft auf den rothen Farbstoff aus.

Rührt man frische feste Excremente mit Wasser an, so erhält man in der filtrirten Lösung eine blauviolette, oft blaue Färbung des Malvenpapieres. Säuert man die Flüssigkeit schwach an, so entsteht dennoch die Farbenveränderung.

Wie der Harn und die festen Excremente verhielten sich alle bisher untersuchten thierischen Flüssigkeiten, so namentlich auch das Blut.

Die Galle färbt das Papier violet bis dunkelblauviolet; die Galle eines frisch geschlachteten Ochsen, welche RLp. schwach bläulich färbte, wurde bis zur schwach röthlichen Färbung von Blp. mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wornach sich Malvenpapier ziemlich dunkelblauviolet färbte; selbst nach Zusatz von so viel Schwefelsäure, dass sich BLp. stark röthete, wurde das Malvenpapier stark blauviolet gefärbt. Nach und nach aber entfärbte es sich bis zur schwach blauvioletlichen Färbung. Diese Entfärbung beobachtete ich in vielen Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten, jedoch vermag ich ihre Ursache nicht anzugeben.

Die Milch reagirte folgendermassen:

a. Einige Tage alte Milch färbte BL. stark roth, Malvenpapier blauviolet.

b. Gute frische Milch färbte Malvenpapier sogleich blauviolet, dann blau, und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark rothen Färbung wurde Malvenpapier dennoch blauviolet.

Die Pflanzensäfte reagirten eben so. Werden Pflanzenblätter mit Wasser zerquetscht, so färbt sich Malvenpapier in dem Auszug violet bis blauviolet. Ich traf noch kein einziges Blatt an, welches nicht diese Reaktion gezeigt hätte. Zerstampfte ich z. B. die Blätter von Catalpa syringæfolia mit Wasser, so wurde Malvenpapier hierin violet, während sich die übrigen Reagenspapiere nicht veränderten. Andere Blätter ertheilten dem Wasser eine schwach saure Reaktion, trotzdem färbte sich Malvenpapier violet bis blauviolet. Wie die Blätter, verhielten sich die andern Pflanzentheile, so die Blumenblätter, die Blüthen, die Stengel und Früchte, wenn auch oft in geringerm Maasse.

Steckt man in den in eine Runkelrübe gemachten frischen Schnitt die Reagenspapiere, so färbt sich, wenn man beide Theile der Runkelrübe gegen einander presst, weder RL. noch Cp., BL. färbt sich roth und Malvenpapier wird dunkelblauviolet. Zieht man frische Runkelrübenscheiben mit Wasser aus, so werden in der filtrirten Flüssigkeit RL. und C. nicht verändert, BLp. geröthet und Malvenpapier erst violet, alsdann dunkelblauviolet, um nach und nach heller zu werden. Im wässerigen Decoct der Runkelrübenblätter färbten sich RL. und C. nicht, BL. wurde hellroth, Malvenpapier erst blauviolet, nach und nach jedoch schmutzig grau. Die Stengel der Rübe ertheilten dem damit gekochten Wasser die Eigenschaft, RMblp. sogleich violet und baldigst blauviolet zu färben, während C. und RL. sich nicht veränderten. Presst man einen Malvenstreifen zwischen zwei durch frischen Schnitt erhaltene Theile einer Birne, so wird er überall, wo der Saft damit in Berührung kommt, stark blauviolet, BMblp. wird röthlicher und BL. stark roth. Im Wasser, womit die Birnenscheiben zerquetscht wurden, färbte sich Malvenpapier blauviolet und Blp. stark roth.

Wie die Birnen verhielten sich Aepfel, Pflaumen, Pfirsiche u. s. w. Die Zwiebeln zeigen eine starke Reaktion, indem sie trotz ihres grossen Gehalts an Säure eine starke blauviolette Färbung bewirken. Das Wasser, womit die Zwiebeln ausgezogen werden, färbt BL. stark roth und Malvenpapier stark violet; nach einer Stunde aber ist die Farbe bedeutend gebleicht.

Ueber die Ursache der Färbung des Malvenpapieres in Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten eine Ansicht auszusprechen, wäre noch zu sehr verfrüht, obschon wohl eine Möglichkeit vorhanden wäre, dass auch hier die Nitrite mitwirken. Wie bekannt erhält man in vielen Pflanzensäften mit Jodkalium, Stärkekleister und Schwefelsäure eine Reaktion auf Nitrite, in vielen andern hindert aber die Gegenwart gewisser Kôrper die Erscheinung der Jodreaktion. Eine Fortsetzung der begonnenen Arbeit wird wohl ermitteln, welcher Substanz oder welchen Substanzen die Färbung des Malvenpapieres in den Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten zuzuschreiben ist.

Möchte diese vorläufige Notiz darauf aufmerksam machen, wie viel wir noch im Capitel der Farbstoffe zu suchen haben. Die Möglichkeit ist vorhanden und die Aufgabe eine wichtige, nicht nur solche Reagenspapiere für die analytische Chemie zu gewinnen, welche sich durch Säuren oder Basen verändern, sondern auch solche, welche die Gegenwart anderer Substanzen selbst in complicirten Gemischen, wie die Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten es sind, zu constatiren im Stande sind.

Vorläufige Notiz über eine die Jodstärke-Reaktion maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen.

Von Dr. Friedrich Goppelsröder.

(Der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Luzern mitgetheilt den 24. September 1862.)

Anfangs August beobachtete ich an einigen unorganischen Substanzen die Eigenschaft, die Bläuung der Stärke durch Jod zu maskiren; sei es nun, dass die Reaktion blos verlangsamt oder unter Umständen ganz verhindert werde. Meine ersten Versuche geschahen mit schwefelsaurem Kali, -Natron und -Ammoniak, mit der schwefelsauren Magnesia und -Thonerde, sowie mit Kali-Alaun. Anfangs September theilte ich diese Beobachtungen Herrn Professor Schönbein mit und erfuhr zu meiner Ueberraschung und grossen Freude, dass Herr Schönbein zu eben derselben Zeit ähnliche Beobachtungen gemacht habe. Wenn auch Schönbeins Versuche mit freiem Jod und Stärkekleister, die meinigen aber mit Jodkaliumstärkekleister, Schwefelsäure und Nitritlösungen angestellt wurden, so sind doch sicherlich die von uns beiden ermittelten Thatsachen einer und derselben Ursache zuzuschreiben. Meine Versuche wurden auf folgende Weise angestellt: ich nahm einerseits destillirtes Wasser, anderseits ein gleiches Volum der Lösung des maskirenden Körpers, zu beiden Portionen fügte ich gleiche Volumen Stärkekleister, Jodkaliumlösung und verdünnte Schwefelsäure; und vom Momente an, wo zu beiden Flüssigkeiten noch gleiche Volumen einer sehr verdünnten Nitritlösung (salpetrigsaure Kali- oder Ammoniaklösung) zugegossen waren, beobachtete ich in beiden Flüssigkeiten erstens die Zeit, welche bis zum Auftreten der Jodreaktion sowohl in der einen, als auch in der andern Flüssigkeit vergieng,

zweitens aber die Dauer der Zeit, in welcher die Bläuung in beiden Flüssigkeiten eine gleich starke wurde. Die bei solchen Versuchen angewandte Nitritlösung muss eine grosse Verdünnung besitzen, da sich die maskirende Eigenschaft der schwefelsauren Salze u. s. w. nur auf eine gewisse Menge frei werdenden Jodes beschränkt; wendet man zu viel Nitritlösung an, so ist kein Unterschied in der Farben-Intensität beider Flüssigkeiten wahrzunehmen. In einer spätern Mittheilung werde ich beweisen, dass auch die angewandten Mengen Jodkaliumstärkekleisters und verdünnter Schwefelsäure eine nicht zu übersehende Rolle spielen. Folgende Beispiele entnehme ich einer grössern Reihe von Versuchen:

Die Lösung des maskirenden Körpers sei mit M, das destillirte Wasser mit DW bezeichnet.

I.

Versuche mit schwefelsaurem Ammoniak.

a) mit einer Lösung von 0,066 Gr. chemisch reinem neutralem schwefelsaurem Ammoniak (NH^4O, SO^3) in 100 cc. Wasser = M und 100 cc. destillirtes Wasser = DW. Zu beiden Flüssigkeiten setzte ich 5 cc. Jodkaliumlösung, 9 cc. verdünnte Schwefelsäure und 4 cc. verdünnte salpetrigsaure Ammoniak- oder Kalilösung; darauf beobachtete ich Folgendes:

Weder in M noch in DW entstand eine sofortige Färbung.
Nach einigen Sekunden aber zeigte sich in DW eine violetliche Färbung, in M nichts.
Nach 1 Minute in DW eine blaue Färbung, in M 0.
Nach 2 Minuten in DW eine dunkelblaue Färbung, in M 0.
Nach 2 Minuten 30 Sekunden in beiden eine gleich dunkelblaue Färbung.

(Um eine dunkle Färbung beider Flüssigkeiten relativ zu beurtheilen, verdünnte ich beide mit gleichviel einer

solchen Menge destillirten Wassers, dass die kleinsten Farbenunterschiede wahrgenommen werden konnten.)

b) Mit einer Lösung von 0,066 Gr. NH^4O, SO^3 in 200 cc. Wasser = M und 200 cc. DW.

Nach 2 Min. 50 Sek. DW bläulicher Schein, M 0.

Nach 5 Min. 35 Sek. DW bläulich, M 0.

Nach 7 Min. 50 Sek. DW ordentlich bläulich, M bläulicher Hochschimmer.

Nach 10 Min. 50 Sek. DW ordentlich blau, M bläulich.

Nach 12 Min. 50 Sek. DW stark blau, M blau.

Nach 22 Min. 50 Sek. beide gleich dunkelblau.

c) Mit einer Lösung von 0,00825 Gr. NH^4O, SO^3 in 100 cc. = M und 100 cc. DW.

Nach 1 Min. 10 Sek. DW violetter Schein, M 0.

Nach 1 Min. 20 Sek. DW ordentlich blau, M 0.

Nach 1 Min. 30 Sek. DW ziemlich dunkelblau, M 0.

Nach 4 Min. 10 Sek. DW dunkelblau, M röthlicher Hochschimmer.

Nach 8 Min. 30 Sek. DW undurchsichtig blau, M hellbläulich.

Nach 20 Min. 30 Sek. DW undurchsichtig blau, M ordentlich dunkelblau.

Nach 6 Stunden 43 Min. DW noch beträchtlich dunkler als M.

d) Mit einer Lösung von 0,00825 Gr. NH^4O, SO^3 in 200 cc. = M. und 200 cc. DW.

Nach 8 Min. 5 Sek. DW und M 0.

Nach 13 Min. 20 Sek. DW röthlicher Hochschimmer, M 0.

Nach 17 Min. DW deutlich röthlich, M 0.

Nach 19 Min. DW violetlich, M 0.

Nach 22 Min. 55 Min. DW deutlich blauviolet, M röthlicher Hochschein.

Nach 79 Min. DW stark blau, M röthlich.

Ueber Nacht wurden beide gleich stark blau.

Wie das schwefelsaure Ammoniak verhält sich auch das schwefelsaure Kali und Natron.

II.

Versuche mit schwefelsaurer Magnesia.

a) Mit einer Lösung von 6,15 Gr. chemisch reinem Bittersalz (Mgo, SO^3 + HO + 6aq) in 100 cc. dest. W, = M und 100 cc. DW.

Sogleich nichts, weder in DW noch M.

Nach 7 Min. DW. leiser schmutziger Hochschein, M 0.

Nach 8 Min. 30 Sek. DW gelbröthlicher Schein, M 0.

Nach 9 Min. DW sehr hellröthlich, M schmutziger Schein.

Nach 10 Min. DW hellröthlich, M röthlicher Schein.

Nach 18 Min. DW rothvioletlich, M röthlich hell.

Nach 23 Min. DW blauviolet, M rothviolet und heller als DW.

Nach 33 Min. DW dunkler blauviolet, M rothviolet.

b) Mit einer Lösung von 12,30 Gr. Bittersalz in 200 cc. DW = M und 200 cc. DW.

Nach 2 Min. DW schmutzige Färbung, M 0.

Nach 2 Min. 30 Sek. DW röthlich, M 0.

Nach 3 Min. 30 Sek. DW stärker röthlich, M schmutziger Schein.

Nach 6 Min. DW ziemlich stark blauviolet, M violetröthlich.

Nach 9 Min. DW blau mit violetlichem Schein, M blauviolet und heller als DW.

III

Versuche mit chemisch reiner cristallisirter schwefelsaurer Thonerde.

a) Mit einer Lösung von 12,501 Gr. chemisch reiner cristallisirter schwefelsaurer Thonerde in 300 cc. = M und 300 cc. DW.

Sogleich DW und M schmutziger Schimmer.

Nach 1 Min. DW röthlichviolet, M röthlich.

Nach 3 Min. DW ziemlich lebhaft violetblau, M rothviolet, viel heller als DW.

Nach 7 Min. 30 Sek. DW ziemlich dunkelblau, M blauviolet, viel heller als DW.

Nach 14 Min. DW beinahe undurchsichtigblau, M dunkelblau, heller als DW.

Nach mehrern Stunden DW und M gleich stark und undurchsichtig blau.

b) Mit einer Lösung von 8,334 Gr. schwefelsaurer Thonerde in 200 cc. d. Wasser = M und 200 cc. DW.

Sogleich DW und M schwach bläulich, DW etwas stärker als M.

Nach 1 Min. DW ziemlich stark blau, M erst bläulich.

Nach 3 Min. DW ziemlich stark blau, M viel heller als DW.

Nach 13 Min. DW beinahe undurchsichtig blau, M erst dunkelblau.

Nach 29 Min. DW und M undurchsichtig blau.

c) Mit einer Lösung von 0,20835 Gr. in 100 cc. = M und 100 cc. DW.

Sogleich nichts.

Nach 1 Min. 30 Sek. DW röthlicher Schein, M 0.

Nach 2 Min. 30 Sek. DW heller violetlich, M schmutziger Schein.

Nach 3 Min. 30 Sek. DW hell violet, M röthlich und heller als DW.

Nach 4 Min. 30 Sek. DW hell blauviolet, M heller röthlich violet.

Nach 6 Min. 30 Sek. DW ziemlich dunkelblau, M hell bläulichviolet.

Nach 20 Min. DW und M undurchsichtig blau, M aber etwas heller als DW (nach Verdünnung mit Wasser).

IV.

Versuche mit chemisch reinem Kali-Alaun.

a) Mit einer Lösung von 11,862 Gr. in 100 cc = M und 100 cc. DW.

Nach 30 Sek. DW röthlicher Hochschimmer, M 0.

Nach 1 Min. 30 Sek. DW röthlichvioletter Schein, M 0.

Nach 2 Min. DW violetlicher Schein, M röthlicher Hochschimmer.

Nach 3 Min. 30 Sek. DW hellbläulichviolet, M violetlicher Scheiu.

Nach 5 Min. 30 Sek. DW ziemlich stark blau, M hell violet.

Nach 10 Min. DW stark blau, M hellrothviolet.

Nach 11 Min. DW. noch stärker blau, M ziemlich stark blauviolet.

Nach 22 Min. DW noch stärker blau, M hellblau.

Nach 24 Stunden DW undurchsichtig blau, M erst dunkelblau.

b) Mit einer Lösung von 47,448 Gr. in 400 cc. = M und 400 cc. DW

Nach 2 Min. DW. leiser röthlicher Hochschimmer, M 0.

Nach 5 Min. DW deutlich röthlichvioletter Schein, M 0.

Nach 7 Min. DW hellrothvioletlich, M 0.

Nach 13 Min. DW ziemlich lebhaft violet, M 0.

Nach 18 Min. DW. sehr lebhaft blauviolet, M nur schwacher gelblicher Schein.

Nach 23 Min. DW. ziemlich stark blau mit violetem Schein, M wie oben.

Nach 28 Min. DW ziemlich dunkelblau, M leiser röthlicher Schein.

Nach 33 Min. DW. dunkelblau, M röthlich.

Nach 18 Stunden DW dunkelblau, M nur röthlich.

c) Mit einer Lösung von 0,5931 Gr. Alaun in 100 cc. = M und 100 cc. DW.

Sogleich nichts.
Nach 2 Min. in beiden röthlicher Schein.
Nach 6 Min. DW violetlich, M nur röthlich scheinend.
Nach 11 Min. DW hellblau, M violet, heller als DW.
Nach 34 Min. DW ziemlich stark blau, M bläulichviolet und heller.
Nach 49 Min. DW ziemlich dunkelblau, M nur violetblau und heller.
Nach 64 Min DW dunkelblau, M nur violetblau.

Diese Versuche zeigen deutlich die maskirende Eigenschaft des schwefelsauren Kalis u. s. w. Auffallend ist es, dass sich die maskirende Eigenschaft nur eine bestimmte Zeit hindurch äussert. Ueber die Aufhebung der Maskirung in Folge Zusatzes anderer Körper werde ich später berichten. Durch die bereits angestellten Versuche erweist sich, dass gewisse Substanzen die Reaktion des Jodes auf Stärke entweder blos verzögern, oder total verhindern. Hievon ausgehend, steht eine grosse Versuchsreihe unserer Forschung offen, denn — treu der Aufgabe eines jeden Forschers — müssen wir nach analogen Erfahrungen auf dem Gebiete der Chemie suchen, und sicherlich werden wir zu analogen Resultaten kommen.

Maskiren blos die schwefelsauren Salze die Jodreaktion oder besitzen diese Eigenschaft noch andere Substanzen? Hierauf haben bereits Schönbeins gleichzeitig angestellte Versuche geantwortet. Kann allein die Jodreaktion, oder können vielleicht alle chemischen Reaktionen irgend welcher Art durch die Gegenwart gewisser Substanzen maskirt werden? Bleiben die maskirenden Substanzen, indem sie ihre Wirkung auf andere Körper ausüben, unzersetzt, oder findet eine chemische Zersetzung ihrer selbst statt, welche wir blos desshalb nicht wahrnehmen, weil sich kein Niederschlag bildet oder keine Färbung zeigt? Wir pflegen zwar nur da von Zersetzungen zu sprechen, wo eine den Sinnen

wahrnehmbare Veränderung der Materie vor sich geht. Vorliegende Versuche lassen uns jedoch Veränderungen der Materie ahnen, wo das Auge nicht zu sprechen vermag. Ich kann mich nicht enthalten, darauf hinzuweisen, dass nicht nur in der theoretischen, sondern auch in der angewandten Chemie, in den verschiedenartigsten Fabrikationen, wie in der Landwirthschaft, die maskirenden Eigenschaften der Körper eine Rolle spielen möchten. Wenn uns ein Praktiker die ernste Versicherung giebt, er habe in seiner langen Praxis bei Anwendung dieser oder jener Substanz einen Vortheil gefunden, wie oft bleiben wir nicht ungläubig, wie oft aber möchten nicht die vom Praktiker angewandten und vom Theoretiker in ihrer Wirkung unterschätzten Substanzen gerade in die Klasse der maskirenden oder demaskirenden Substanzen gebracht und dadurch ihr Nutzen erklärt werden dürfen!

Für die Physiologie möchten die beobachteten Erscheinungen ebenfalls von nicht unwichtigem Interesse sein, denn oft möchte im Thier- und Pflanzenorganismus durch die Gegenwart einer Substanz die Einwirkung einer zweiten auf eine dritte entweder ganz verhindert oder bedeutend verlangsamt (gemässigt) werden, wie es umgekehrt schon genugsam erwiesen ist, dass die Thätigkeit gewisser Substanzen durch die Gegenwart anderer gesteigert wird.

PHYSIK.

Ueber Contrastfarben.

Von Dr. Fr. Burckhardt.

Die theoretische Erklärung der unter dem Namen Contrast verstandenen subjektiven optischen Erscheinungen ist noch nicht so weit gelangt, alle Erscheinungen aus einem Erklärungsgrunde abzuleiten, trotz den verdienstvollen Bemühungen vieler und ausgezeichneter Beobachter. Sind auch die meisten und sicherlich alle wichtigeren Thatsachen ohne einen besondern Aufwand von äusserm Apparate ermittelt worden, so kann doch der einzelne Beobachter, der für den kostbarsten Apparat, das Auge, Sorge tragen will und muss, nur eine beschränkte Zahl der Beobachtungen Anderer wiederholen, und ohne diese Wiederholung ist eine vollständige Einsicht in den ganzen Gang und in die Art der Erscheinung nicht möglich. Noch weniger gross wird die Zahl der Beobachtungen sein, um welche der Einzelne die Reihe der bekannten bereichert. Auch liegt in der individuellen Anlage der einzelnen Augen ein nicht geringes Hinderniss für gemeinschaftliche Beobachtungen, ein Hinderniss, welches noch verstärkt wird durch die ver-

änderte Stimmung je eines Auges in verschiedenen Zeiten und nach verschiedener Thätigkeit und Anstrengung. Wenn ich es also versuche, einige auf Contrast zurückzuführende Erscheinungen genauer zu verfolgen, so bin ich zum Voraus darauf gefasst, dass nicht jeder Beobachter alle Thatsachen, welche ich beobachtete, in gleicher Weise sehen wird. Nichtsdestoweniger möchten einige der mitgetheilten Thatsachen deswegen von Interesse sein, weil sie sich leicht ermitteln lassen, und weil sie bisher noch von jedem Auge, welches ich zu deren Beobachtung aufforderte, in gleicher oder nahe gleicher Weise erkannt wurden, wie von dem meinigen. Wenn nicht alle Erscheinungen von verschiedenen Beobachtern ganz gleich erkannt werden, so mag ein Theil des Unterschiedes auf verschiedenen Grad der Uebung zurückgeführt werden. *Helmholtz* taxiert die Wirkung der Uebung so: „So wie ein in der Beurtheilung räumlicher Grössen geübtes Auge sich vor manchen Täuschungen hüten wird, in die ein ungeübtes verfällt, wird es auch bei den Farbenbestimmungen geschehen, und ich glaube desshalb, dass geübte Augen den Contrast im Allgemeinen weniger lebhaft sehen werden, als ungeübte.“ Er schliesst diess daraus, dass in manchen Büchern Contrasterscheinungen beschrieben werden, die andern Beobachtern leichter sichtbar sein müssen als ihm. (Phys. opt. 415.) Beruhten wirklich alle Contrasterscheinungen auf Irrthum und Täuschung, so wäre das gewiss richtig. Ich habe gewisse Contrasterscheinungen erst nach einiger Uebung wahrnehmen können, andere sofort, und es ist mir nicht vorgekommen, als ob die Wahrnehmung irgend welcher Contrasterscheinung durch mein Auge wegen längerer Uebung abgenommen hätte. Auch behauptet das letztere weder *Helmholtz*, noch irgend ein anderer Beobachter. Man kann das Raisonnement von *Helmholtz* auf andere Gebiete der physiologisch-optischen Erscheinungen anwenden, z. B. auf die Wahrnehmung

der Doppelbilder und der Tiefendimension. Durch zahlreiche Beobachtungen, welche ich früher über binokulares Sehen angestellt habe, bin ich dazu gekommen, ganze Reihen von Beobachtungen neuerer Forscher ganz anders zu sehen als sie, d. h. da Doppelbilder zu sehen, wo sie keine sehen; hieher gehören z. B. manche Beobachtungen von *Panum* und *Nagel*, worüber zu reden jetzt nicht in meiner Absicht liegt.

Wenn nun für die Erklärung sämmtlicher Contrasterscheinungen noch kein gemeinsamer Ausgangspunkt gefunden ist, so muss es wünschenswerth sein, sorgfältig beobachtete Thatsachen zu constatieren und Methoden kennen zu lernen, welche zugleich auf einfache und auf schlagende Weise Contrasterscheinungen hervorrufen.

Die Versuche, welche ich mittheilen will, schliessen sich an diejenigen an, welche in *Helmholtz* physiologischer Optik pag. 404—405 stehen.

I. Man richtet die beiden Augen nach einem schwarzen Fleck auf weissem Grunde und hält vor das eine Auge ein grünes, vor das andere Auge ein rothes Glas, so erscheint der Fleck schwarz auf einem Grunde, über welchem grün und roth durch einander schwimmen. Lässt man nun das Bild des Fleckes in ein Doppelbild aus einander treten, so sieht man zwei lebhaft gefärbte Bilder, das eine roth, das andere grün. Dieser von *S. Newcomb* (Sill. J. XXXI, 418—419) zuerst, so viel ich weiss, mitgetheilte Versuch wird von ihm in folgender Weise erklärt: Im ersten Falle sehen zwei correspondirende Netzhautparthien schwarz; das Combinationsbild muss also schwarz sein. Im zweiten Falle aber sieht die eine Netzhautparthie schwarz, die andere, ihr im andern Auge entsprechende, sieht roth, das Combinationsbild also erscheint roth; die eine Netzhautparthie sieht schwarz, die ihr im andern Auge entsprechende sieht grün, das Combinationsbild muss also grün

sein. So sieht man scheinbar durch das rothe Glas den schwarzen Fleck grün, durch das grüne Glas denselben Fleck roth. In dieser Erklärung wird also kein anderes subjektives Moment angenommen, als die Combination zweier verschieden gefärbter Netzhautbilder. An diesen Versuch reiht *Newcomb* folgenden zweiten an:

II. Entfernt man nun das grüne Glas, während der Fleck im Doppelbilde erscheint, so sollte man erwarten einen schwarzen und einen rothen Fleck zu sehen, man sieht aber einen grünen und einen schwarzen. Umgekehrt: entfernt man das rothe Glas, so sieht man einen rothen und einen schwarzen.

Es scheint mir, dieser zweite Versuch zeige die Unrichtigkeit der ersten Erklärung deutlich. Folgende Versuche mögen die Unrichtigkeit noch deutlicher ins Licht stellen.

III. Zeichnet man auf ein weisses Blatt einen schwarzen Fleck und einen rothen, welcher durch das rothe Glas wie die weisse Fläche erscheint, und vereinigt man die beiden Flecke durch Doppelsehen oder durch eine stereoskopische Vorrichtung, so erscheint, wenn die beiden Flecke sich überhaupt combinieren, eine schwarzrothe Färbung. Gleiches findet mit einem grünen und schwarzen Flecke statt. Diese Farbentöne sind aber bedeutend von den im ersten Versuch gesehenen verschieden; jener Versuch gab einen bläulichrothen und einen bläulichgrünen, dieser Versuch aber einen schwarzrothen und einen schwarzgrünen Fleck. Man kann diese Farbentöne nicht verwechseln.

IV. Käme die Färbung der beiden Flecke zu Stande durch Combination der Farbentöne beider correspondirenden Netzhautparthien, so müsste ein Gleiches für irgend zwei Farben stattfinden. Man würde also nothwendig durch Anwendung eines grünen und eines violetten Glases ein beziehungsweise violettes und grünes Bild erhalten. Allein

hievon ist keine Rede, sondern man erhält ein rothes und ein gelbes. Ebenso erhält man durch ein blaues und ein rothes ein gelbrothes und ein blaugrünes Bild u. s. w., überhaupt man erhält jedesmal Bilder, welche complementär sind zu der in das Auge tretenden Lichtart. Untersuche ich z. B. die beiden im ersten Versuche angewandten Gläser in Bezug auf das durchfallende Licht, so sehe ich, dass das rothe nur die wenigst brechbaren Strahlen durchlässt und das Spektrum im Orange durchschneidet. Das grüne Glas aber schneidet den rothen Theil des Spektrums ab, um nur stärker brechbare Strahlen durchzulassen. Beide Gläser über einander gelegt zeigen das direkte Sonnenlicht schmutzig gelb. Die complementären Farben dieser beiden Gläser sind also bläulichgrün und bläulichroth und diese sind es eben, welche in dem Versuche auftreten.

V. Diese Thatsachen schliessen nun offenbar jene Erklärung *Newcomb's* aus und zeigen auf das Deutlichste, dass wir es hier mit einer Contrasterscheinung zu thun haben, und zwar mit einer Erscheinung des nachfolgenden Contrastes wenigstens für den Fall, dass die Doppelbilder erst während der Beobachtung aus einander treten. Denn es schiebt sich hiebei jedes Bild des Fleckes über Netzhautparthien, welche vorher von farbigem Lichte getroffen waren.

Eine sorgfältige Beobachtung und Vergleichung der Farben bei verschiedenen Combinationen der farbigen Gläser hat mir indessen gezeigt, dass die Farbe des in das andere Auge eintretenden Lichtes auch von einigem Einfluss auf die wahrgenommene Farbe des Fleckes ist, nicht zwar so, dass das violette Licht des linken Auges das grüne Contrastbild des durch ein rothes Glas sehenden rechten Auges übertönen könnte, um eine violette Resultante zu geben, aber so, dass in diesem Falle das grüne Contrast-

bild deutlicher blau gestimmt ist, als wenn gelb oder gelbgrün in das andere Auge gelangt. Der Einfluss des objektiven Lichtes, welches in das eine Auge gelangt, auf das subjektiv gefärbte des andern Auges ist also erkennbar, aber unbedeutend.

VI. Bevor ich weitere Versuche erwähne, welche sich an die bisher besprochenen anreihen, muss ich etwas über den schwarzen Fleck bemerken. Für manche Contrasterscheinungen ist es vortheilhafter, statt einer schwarzen Fläche eine graue zu wählen. Hier ist es nicht so. Je dunkler der schwarze Fleck, um so reiner, klarer, intensiver ist die Färbung. Ordnet man mehrere kleine Streifen von verschieden dunkelm Grau, vom hellsten bis zum dunkelsten Schwarz, sieht die ganze Reihe im Doppelbilde und hält verschiedenfarbige Gläser in beliebiger Combination vor die beiden Augen, so sieht man sofort eine deutliche Abstufung der verschiedenen subjektiven Färbungen, z. B. vom mattesten Grün zum intensivsten Grün, entsprechend den Abstufungen der grauen Skala, und es liegt nicht ferne die Erklärung darin zu suchen, dass eben das Weiss des grauen Flecks, durch das rothe Glas gesehen, roth erscheint und das Auftreten des subjektiven Grün hindert oder das Grün theilweise neutralisirt. Ja man gelangt für jede Farbe durch Abschwächung des Grau zu einer Nüance, an welcher man keine subjektive Färbung mehr erkennen kann. Ein ähnliches Resultat erhält man mit glänzendem schwarzem Papiere, wenn durch das Glas zerstreutes Licht in das Auge gelangt.

Es ist daher nöthig, schon auf die Herstellung des schwarzen Fleckes einige Sorgfalt zu verwenden. Ich schwärzte einen mit schwarzem Tusch gemalten Kreis mit weicher schwarzer Zeichenkreide und erhielt so einen Fleck, neben welchem alles käufliche mattschwarze Papier grau erschien. Zwar gab mir letzteres Papier in mancher Hin-

sicht genügende Resultate, allein bessere noch der noch schwärzere Fleck.

Auch über die Dimensionen des schwarzen Fleckes ist ein Wort zu sagen.

Schwarze Punkte oder Linien zu wählen, wäre desshalb unstatthaft, weil bei den Versuchen mit Doppelsehen die Irradiation natürlicherweise in stärkerm Masse auftritt, als im direkten Sehen, und weil also Punkte und Linien leicht gar nicht wahrgenommen werden könnten, namentlich aber auch aus dem Grunde, weil die Wahrnehmbarkeit der subjektiven Färbung, wie übrigens jeder Färbung überhaupt, von der Ausdehnung der gefärbten Fläche abhängt. Es ist also zweckmässig, einen deutlichen, markierten Fleck von 2—6 Linien Durchmesser zu wählen. Grössere Flecke haben den Nachtheil, dass entweder die Doppelbilder sehr weit aus einander treten müssen und also seitliche Theile des Gesichtsfeldes mit in die Beobachtung hineingezogen werden, oder dass die beiden Bilder in einander übergreifen. Die Erscheinungen, welche unter diesen Verhältnissen entstehen, sind zwar auch der Beachtung werth; allein ich trete hier nicht auf dieselben ein, theils weil sie meinem Zwecke ferner liegen, theils weil ich sie noch nicht genugsam beobachtet habe.

VII. Um ein Urtheil über die Entstehung der subjektiven Färbung des schwarzen Fleckes zu erhalten, fand ich es zweckmässig, zuerst die Erscheinungen zu untersuchen, welche sich bei der Betrachtung des schwarzen Fleckes mit einem Auge ergeben, und hiebei ist vor allem nothwendig, alles zerstreute weisse Licht abzuhalten. Da es nun andererseits wünschenswerth ist, dem andern Auge irgend eine andere Lichtart zuzuführen, so konnte ich mich nicht leicht eines dunkeln Zimmers bedienen, sondern ich musste jedem Auge seinen dunkeln Raum verschaffen und das geschah durch folgende einfache Vorrichtung: Ein Trich-

ter aus Pappendeckel ist am obern weitern Rande so ausgeschnitten, dass er sich vollkommen an den Augenrand anlegt, ohne auf den Augapfel zu drücken. Innen ist er mit mattschwarzem Tuche ausgefüttert, welches über den obern Rand hinaussieht, damit es etwaige Fugen zwischen dem Augenrand und dem Trichter verschliesse. Unten an dem kurzen Trichter ist eine Wand, innen geschwärzt, und mit einem rechteckigen Fenster versehen, vor welches mit zwei Federn farbige Gläser angebracht werden können. Es ist hiebei dafür gesorgt, dass nirgends seitliches Licht eintreten kann und dass also alles objektive in das Auge tretende Licht von der Farbe des angewendeten Glases ist.

Für jedes Auge würde ein solcher Trichter gemacht.

VIII. Ich sehe durch den einen Trichter, welcher mit einem rothen Glase versehen ist, nach dem schwarzen Fleck auf weissem Grunde; das andere Auge ist verschlossen und zugedeckt. Anfangs scheint ein leichter röthlicher Anflug die schwarze Fläche zu überziehen, welcher aber bald einem grünen Farbentone Platz macht. Beide Färbungen sind aber nicht zu verwechseln mit den Farbentönen, welche wir in den frühern Versuchen beobachtet haben; diese waren hell, satt, man möchte sagen leuchtend; jene überziehen die schwarze Fläche als leichte Schimmer. Die Farbentöne sind sogar so schwach, dass mancher Beobachter sie kaum wahrnehmen wird, was bei den obigen Versuchen gewiss nie geschieht.

Was nun mit dem rothen Glase geschieht, geschieht im Wesentlichen mit jedem anders gefärbten Glase auch; wenigstens habe ich dasselbe eintreten sehen mit einem grünen, blauen, violetten, gelben. Diese Versuche stimmen in ihrer Anordnung einigermassen überein mit den Versuchen *Brücke's* über die Farbeninduktion (Poggend. Annal. LXXXIV, 424 ff.). In dem Resultate sind sie einigermassen von ihnen verschieden. *Brücke* findet nämlich, dass in der

Regel von einer gefärbten Fläche über einen dunkeln Fleck die complementäre Färbung induziert werde, dass aber Grün und Violett eine Ausnahme machen, indem sie nicht die complementäre, sondern die gleiche Farbe induzieren, Grün also Grün, Violett Violett.

Da die Anordnung meiner Versuche nicht vollkommen mit derjenigen *Brücke's* übereinstimmt, so möchte das abweichende Resultat in der abweichenden Versuchsart begründet sein. *Brücke* sieht den schwarzen Fleck *vor* dem farbigen Glase, *ich* hinter demselben; *Brücke* hat den Fleck zwischen Glas und Auge und ich habe das Glas zwischen Fleck und Auge. Ein anderer Unterschied besteht nicht. Wenn nun angenommen wird, dass das weisse Licht, welches immer noch in geringer Menge von dem schwarzen Flecke reflektiert wird, durch das farbige Glas in dessen Farbe erscheine, so müsste nur um so eher in meinen Versuchen grün grün und violett violett induzieren; diese Farben treten aber, wenn es geschieht, nur sehr vorübergehend auf. Bei den Versuchen *Brücke's* war nun diese Ursache der Entstehung gleicher Farben deshalb ausgeschlossen, weil er im dunkeln Zimmer beobachtete. Man kann daher die wirkliche Ursache eher in der Zerstreuung des Lichtes suchen, welche in den nicht absolut durchsichtigen Augenmedien nie fehlt, und welche auch über den dunkeln Fleck farbiges Licht in geringer Menge verbreitet. So treten zwei entgegengesetzte Einflüsse auf in Bezug auf den dunkeln Fleck, nämlich eine leichte objektive Färbung durch das zerstreute Licht und eine subjektive Stimmung entgegengesetzter Art; beide Einflüsse können in verschiedenem Grade auftreten, je nach der Lichtintensität. Je nachdem nun der eine Einfluss den andern überwiegt, wird die dem eintretenden Lichte gleiche oder die ihm entgegengesetzte, complementäre Farbe wahrgenommen.

Brücke braucht zur Erklärung der von einem violetten

Glase induzierten Farbe, welche mehr ins Blaue zieht, eine analoge Erklärung. Er erklärt sich diese Farbe ebenfalls aus zwei Erregungszuständen, welche sich bekämpfen, von denen der eine von den rothen Strahlen ausgehend das complementäre grün, der andere von violett ausgehend dieselbe Farbe induziert. Hiebei müsste das roth, welches in violett enthalten ist, zwei entgegengesetzte Wirkungen vollbringen, was mir nicht einleuchten will.

Eine Schwierigkeit steht der ruhigen Beobachtung dieser Verhältnisse entgegen, das ist die Kürze der Zeit, während welcher das Auge vollkommen ruhig kann erhalten werden. Man erkennt die Bewegung des Auges leicht an den rings um den Fleck bald da bald dort auftretenden Nachbildern. So wie diese auftreten, hört, streng genommen, die Erscheinung des gleichzeitigen (simultanen) Contrastes oder der Farbeninduktion auf und die Erscheinung fällt unter den nachfolgenden (successiven) Contrast.

Man kann auf einfache Weise die Wirkungen vergleichen, welche der gleichzeitige und der nachfolgende Contrast hervorbringt, indem man nach einem Momente ruhiger Betrachtung des Fleckes entweder das Auge oder den Fleck verrückt; sofort tritt mit aller Lebhaftigkeit eine subjektive Färbung auf, wenn auch bei der ersten, ruhigen Betrachtung kaum eine subjektive Färbung zu erkennen war. Ich kann indessen niemals finden, dass die Farbentöne anders als dem Grade nach verschieden sind; beim gleichzeitigen Contrast liegt über dem farbigen Fleck ein leichter Schein, beim nachfolgenden verwandelt sich das ganze Schwarz in die subjektive Farbe. Stellt sich das Auge nach einer Bewegung wieder, so tritt allmählig wieder die stark subjektive Färbung zurück, doch nie vollkommen.

IX. Während nun das eine Auge den Fleck in der Nähe (etwa 6″ entfernt) durch das rothe Glas betrachtet, und zwar so, dass die Augenachsen nicht auf den Fleck

gerichtet sind, sondern in eine grössere Entfernung, öffne ich das zweite Auge, welches mit dem andern Trichter bewaffnet ebenfalls durch ein rothes Glas nach einer weissen Fläche sieht. Der Theil des zweiten Auges, welcher dem dunkeln Fleck des andern Auges entspricht, ist nun roth. Beide Farbeneindrücke, der subjektive schwache grüne Schimmer und die intensive rothe Farbe combinieren sich nun und der schwarze Fleck erscheint schwarzroth, denn der schwache grüne Schimmer wird lange von dem rothen Farbeneindruck übertönt. Was hier von dem rothen Glase gesagt ist, gilt in gleicher Weise von jedem andern auch.

X. Ganz anders und sehr ausgesprochen gestalten sich die Verhältnisse, wenn man in das zweite Auge weisses Licht eintreten lässt. Statt das zweite Auge ebenfalls mit einem Trichter zu verdecken, öffnet man dasselbe, während es gegen einen Bogen weissen Papieres gerichtet ist. Mit einem Male verwandelt sich die vorher undeutliche, schwache, für manche Augen kaum bemerkbare Färbung in eine deutlich hervortretende, satte Färbung, welche complementär ist zu der durch das Fenster in das andre Auge eintretenden Farbe. Und es giebt keine Ausnahme hievon. Das rothe Glas ruft einer grünen Färbung, und umgekehrt; das orangefarbne Glas einer blauen und umgekehrt.

Dass das in das zweite Auge eintretende weisse Licht zur Hervorbringung einer kräftigen subjektiven Färbung nöthig ist, geht auf das Deutlichste daraus hervor, dass sie auftritt und verschwindet, wenn man abwechselnd das andre Auge öffnet und schliesst.

Befindet man sich in solcher Entfernung vom Flecke, dass das zweite Bild des Doppelbildes auch gesehen wird, so kann man die Farben der beiden Bilder vergleichen. Am besten wird diess geschehen können, wenn das Doppelbild wenig divergent ist. Das zweite Bild hat alsdann eine Färbung, welche durch Combination von Schwarz und der in

das eine Auge eintretenden Farbe entsteht. Ist z. B. die dem einen Auge zugeführte objektive Färbung grün, so erscheint das subjektive Bild dieses Auges roth und das Bild des andern Auges schwarzgrün.

Vergleichen wir unsern Versuch X mit dem obigen von *Newcomb*, unter II angeführten, so fällt die Uebereinstimmung sowohl der Versuchsbedingungen als des Resultates in die Augen. Zugleich aber erkennen wir, dass nicht blos Farbeninduktion des farbigen Feldes über dem schwarzen Fleck die intensive subjektive Färbung hervorbringt, sondern dass zum deutlichen Hervortreten der satten Färbung das weisse Licht nöthig ist.

XI. Was entsteht nun aber, wenn das eine Auge durch den Trichter mit einem farbigen Fenster nach dem Flecke sieht, und in das andere Auge eine andere Farbe eintritt?

Der Erfolg hängt ganz von der Qualität der beiden Farben ab. Sind die beiden Farben roth und grün, so ruft das rothe Licht des rechten Auges einem grünen Bilde auf dem schwarzen Flecke; das andere Auge erhält aber an derselben Stelle grünes Licht; dieses wird also zur Verstärkung des subjektiven Bildes mitwirken; man erhält daher einen intensiv grünen Fleck.

Ist aber das zweite Glas statt grün blau, so hindert zwar das Blau das Auftreten der subjektiven Farbe im andern Auge nicht, vermischt sich aber mit demselben und es entsteht ein blaues oder blaugrünes Bild.

Ist das eine Glas gelb, das andre roth, so ruft das gelbe Glas einem blauen Flecke; dieser wird zum Mindesten durch das rothe Licht nicht verstärkt. Je nachdem das Roth zur Geltung kommt oder nicht, wird daher der Fleck blau oder violett gesehen.

Ueberhaupt zeigt jede Farbencombination ihre Eigenthümlichkeiten.

XII. Wir sind nun bis auf Weniges dem ersten Versuche *Newcomb's* nahe gekommen. In jenem Versuche wird allein nicht für Abhaltung alles fremden Lichtes vom Auge gesorgt; es tritt dort weisses Licht mit dem farbigen in das Auge und verstärkt die subjektive Färbung des Fleckes. Und wenn wir nun fragen, wie jener erste Versuch am besten gelingt, so ergibt sich folgende Antwort: Da zur Hervorbringung der subjektiven Farbe ein schwarzer Fleck, daneben farbiges Licht, und darüber weisses Licht nöthig sind, so kann das farbige Glas zugleich als Spiegel dienen; man hält also die beiden Gläser so schief vor die Augen, dass sie von der Seite her, etwa von den Wänden eines *Wheatstone'*schen Stereoskopes weisses Licht in das Auge spiegeln. Diese Vorrichtung ist also eigentlich nur eine Verdopplung der von *Ragona-Scina* angegebenen Anordnung (s. Helmh. phys. Opt. pag. 405).

Einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Entstehung der subjektiven Farbe hat die Intensität des farbigen Glases, so zwar, dass die subjektive Färbung nur dann in vollem Glanze auftritt, wenn das Farbenglas satt gefärbt ist, die weisse Fläche also, welche den schwarzen Fleck umgiebt, in kräftiger Färbung erscheint. Vergleiche mit zwei verschieden intensiven Gläsern, etwa einem hellgrünen und einem dunkelgrünen, oder einem hellvioletten und dunkelvioletten zeigen diess auf das Unzweideutigste. Während der durch das hellviolette Glas gesehene Fleck fast vollkommen schwarz erscheint, zeigt sich der durch das dunkle Glas gesehene strohgelb. Man kann diese Erscheinung ableiten entweder aus der geringern Intensität des durch das dunkle Glas in das Auge tretenden Lichtes, oder aus der grössern Intensität der eintretenden Färbung; so gehen durch ein hellgrünes Glas grüne Strahlen mit viel weissem Licht, durch ein dunkelgrünes nur die, welche der Farbe des Glases entsprechen und kein weisses Licht; während

also ein dunkles Glas im Allgemeinen das durchfallende Licht abschwächt, vermehrt es die Intensität des grünen Lichtes im Vergleich zur Summe des durchfallenden Lichtes.

Dass nun die stärker subjektive Färbung nicht von der allgemeinen Abschwächung herrühren kann, kann gezeigt werden durch Einschaltung grauer Gläser vor dem hellgrünen Glase, wodurch zwar eine allgemeine und gleichmässige Abschwächung eintritt, aber nicht zugleich eine relative Vermehrung des grünen Lichtes erfolgt. Hier tritt keine deutliche subjektive Färbung auf, hingegen eine andere Contrasterscheinung, indem nämlich der dunkle Fleck durch einige graue und ein grünes Glas heller erscheint, als durch das grüne Glas allein und heller als mit unbewaffnetem Auge: So ruft eine objektive Verdunklung des Flecks, welche Verdunklung sich allerdings auch auf das weisse Feld erstreckt, einer subjektiven Erhellung der dunkeln Fläche.

XIII. Man ist gewohnt, einen grünen Fleck durch ein rothes Glas schwarz zu sehen, weil die grünen Strahlen nicht durch das rothe Glas gehen. Hält man aber das rothe Glas schief und sieht den grünen Fleck im Doppelbilde, so sind beide Flecke grün. Ebenso ist das Doppelbild eines durch ein grünes Glas gesehenen rothen Fleckes roth. Ist der grüne Fleck genau complementär zum rothen Glase, so erscheinen die beiden grünen Flecke des Doppelbildes in gleicher Farbe; ist diess aber nicht der Fall, so erscheint die subjektive Färbung anders, als die objektive Farbe des Fleckes. Ein Gleiches findet für das grüne Glas statt.

Zeichnet man über einander auf einem weissen Blatte einen schwarzen und einen grünen Fleck und sieht sie im Doppelbilde, während vor das eine Auge ein rothes Glas gehalten wird, so sieht man folgerichtig drei grüne und einen schwarzen Fleck. Man kann diesen Versuch auf viele Weisen abändern.

XIV. Man kann die Bedingungen, welche zur Hervorbringung der Farbe nöthig sind, noch in verschiedener anderer Weise erfüllen und die Resultate sind, wenn nicht so deutlich und bestimmt, wie in den Versuchen mit den Gläsern, doch unverkennbar von derselben Art.

H. Meyer theilt (Pogg. Ann. XCV, 170—171) folgenden Versuch mit:

Legt man einen schmalen Streifen graues Papier auf eine farbige Fläche, so erscheint dieser Streifen mit der Complementärfarbe der Unterlage gefärbt. Dieser Versuch gelingt jedoch nicht immer gleich gut, am besten noch bei grüner Unterlage; ist der Papierstreifen weiss und etwas breiter, so nimmt man die Complementärfarbe erst nach längerer Betrachtung oder auch wohl gar nicht wahr. Man kann jedoch die Complementärfarbe sogleich ganz entschieden und selbst bei so breiten weissen Streifen, dass sie ohne weitere Hilfsmittel die Complementärfarbe nicht zeigen (mehrere Zoll breit), hervorbringen, indem man über das farbige und weisse Papier einen Bogen feines, durchsichtiges Briefpapier legt. Der weisse Streifen erscheint sogleich mit einem ziemlich gleichförmigen lichten Tone der Complementärfarbe überzogen.

Helmholtz giebt als vortheilhafteste Methode, in dieser Weise Contrastfarben hervorzurufen, an, man solle zwischen den farbigen Bogen und das Briefpapier ein graues Papierschnitzelchen legen, welches ungefähr dieselbe Helligkeit, wie die farbige Fläche hat.

Es scheint mir das Resultat wesentlich von der Durchsichtigkeit des Briefpapieres abzuhängen. Bei einem sehr durchsichtigen Papier oder bei feinem Battiste ist ein grauer Fleck günstiger, bei etwas weniger durchsichtigem ist aber ein möglichst schwarzer Fleck am günstigsten. Es sind in diesem Versuche dieselben Bedingungen wie in den obigen erfüllt, nämlich eine farbige Fläche, ein dunkler Fleck, und

darüber zerstreutes weisses Licht, und ich kann bei irgend einer Färbung der Unterlage die subjektive Färbung des Fleckes recht deutlich und bestimmt wahrnehmen.

Das Briefpapier kann aber noch durch andere Mittel ersetzt werden. Man kann mit einem stehenden möglichst rein weissen Glase eine weisse Fläche über die farbige mit dem schwarzen Flecke spiegeln, sofort tritt die complementäre Farbe auf. Dasselbe geschieht, wenn man mit dem Glase das Licht des grauen Himmels spiegelt.

Es ist indessen nicht nöthig, dass die weisse Fläche die ganze farbige Fläche überziehe. Man kann die Anordnung auch so treffen, dass über die farbige Fläche gleichfarbiges Licht und über den schwarzen Fleck weisses Licht gespiegelt wird. Auch dann tritt die complementäre Färbung auf.

Die verschiedenen Methoden, welche bisher mitgetheilt worden sind, leiden alle an dem Uebelstande, dass sie sich nicht für gleichzeitige Beobachtung durch verschiedene Augen eignen.

Ich nahm daher intensiv gefärbte Farbenscheiben, brachte darauf einen schwarzen Ring an und legte vor dieselbe einen weissen Sektor. Bei rascher Umdrehung erscheint nun der Ring in complementärer Färbung. *Helmholtz* giebt eine ähnliche Methode an (Phys. Opt. 411), welche darauf ausgeht, eine mattfarbige Fläche und einen grauen Ring darin darzustellen. Er macht dabei die Bemerkung: „Ist die Breite der farbigen Sektoren gross und dadurch die Farbe des Grundes zu intensiv, so ist die Complementärfarbe des Ringes schwächer oder wenigstens zweifelhafter, als bei schwacher Färbung des Grundes.'

Wenn diese Bemerkung für einzelne Farben, z. B. dunkelblau, dunkelroth u. s. w., namentlich also sehr dunkle Farben ihre Richtigkeit hat, so lassen sich doch mit vie-

len Farben, wie z. B. Gummigutt, mindestens eben so lebhafte Contrasterscheinungen wahrnehmen, wenn die weissen Sektoren klein sind im Vergleich zu den farbigen, die erstern etwa 60°—120°. Und noch mehr. Wenn man die Farbe des Grundes gar nicht abschwächt, sondern blos den schwarzen Ring, so treten Contrasterscheinungen auf, welche, wie mir scheint, an Intensität und Klarheit nichts zu wünschen übrig lassen. Ich habe zu diesem Behufe Scheiben mit veränderlichen Sektoren gemacht, welche so eingerichtet sind, dass sich nur ein weisser Ring über den schwarzen schiebt, im Uebrigen aber die Farbenfläche keine Veränderung erleidet. Ich glaube kaum, dass eine Methode geeigneter ist, vor grösserem Publikum die Contrasterscheinungen zu zeigen. Sie treten dabei am lebhaftesten auf, wenn der Beobachter sich in einiger Entfernung befindet und wenn die Bewegung noch nicht so rasch ist, dass nicht die abwechselnden weissen und schwarzen Ringstücke, wenn auch unbestimmt, noch wahrgenommen werden können.

Legt man vor ein solches Scheibenpaar noch einen Sektor von gleicher Farbe, wie sie der Grund hat, so kann man die Contrastfarbe wieder zu grau neutralisieren.

Ueber die nothwendige Grösse dieses Sektors, und über die Breite des Ringes, den ich, auf 5½ Zoll im Durchmesser haltenden Scheiben, 6 Linien breit angenommen habe, hoffe ich später Näheres mittheilen zu können.

Ich werde schliesslich keine Theorie der beschriebenen Contrasterscheinungen aufstellen, sondern mich begnügen constatiert zu haben, dass in allen Fällen, wo dem Augenpaare eine farbige Fläche, ein schwarzer Fleck und darüber weisses Licht zugleich gezeigt werden, die subjektive Färbung des schwarzen Fleckes eintritt, dass diese Färbung immer die zur Farbe des Grundes complementäre, nie die gleiche ist, dass die Erscheinungen für gleichzeitigen

und nachfolgenden Contrast nur dem Grade nach verschieden sind, nicht in der Qualität der auftretenden Farbe, und dass es im Wesentlichen gleichgiltig ist, ob das weisse Licht dem einen oder dem andern Auge zugeführt wird, d. h. mit dem Farbigen und dem Fleck in dasselbe Auge oder in das andre Auge gelangt.

METEOROLOGIE.

Herr Rathsherr Peter Merian: Meteorologische Uebersicht des Jahres 1861. Die aus den täglichen höchsten und niedrigsten Thermometerständen berechneten Mitteltemperaturen ergeben Folgendes:

Januar	—	3°, 3 R.
Februar	+	3, 7
März	+	5, 1
April	+	6, 8
Mai	+	10, 1
Juni	+	14, 6
Juli	+	14, 6
August	+	16, 6
September	+	12, 2
October	+	9, 8
November	+	4, 5
December	+	0, 5
Jahr	+	7°, 9

Der Monat Januar war demnach, wenn wir die obigen Zahlen mit der in Bd. II, S. 337 mitgetheilten dreissigjährigen Uebersicht vergleichen, ein ungewöhnlicher kalter, der Monat Februar ein ungewöhnlicher warmer Monat. Der März übersteigt ebenfalls noch um 1°, 4 das dreissigjährige

Mittel, da hingegen April und Mai etwas zurück bleiben. Juni und Juli weichen wenig ab. August war hingegen besonders warm. In der Beobachtungsreihe seit 1829 wird er nur vom August 1832 mit 16°, 7 Mitteltemperatur und von demjenigen von 1842 mit 16°, 9 übertroffen. September übersteigt nur wenig die Mittelzahl, October war verhältnissmässig sehr warm, auch noch der November, obwohl in geringerm Mass. Der December endlich kommt dem allgemeinen Mittel sehr nahe. Die Mitteltemperatur des ganzen Jahres übersteigt um 0°, 3 die allgemeine 7°, 6 R. betragende Jahrestemperatur.

Der höchste Thermometerstand wurde den 16. August mit 27°, 5, der niedrigste den 7. Januar mit — 12°, 1 beobachtet. Es sind das beides ziemlich beträchtliche Extreme.

Die Anzahl der Regentage war 112, der Schneetage 17, der Tage überhaupt, an welchen Regen oder Schnee gefallen sind, 121. Fast ganz bedeckte Tage waren 104, eine verhältnissmässig kleine Zahl. Riesel fiel an 2 Tagen, Hagel ebenfalls an 2. Gewitter wurden an 11 Tagen beobachtet, eine geringere Zahl als das allgemeine Mittel. Nordlichter wurden zwei wahrgenommen.

Der mittlere Rheinstand an dem Pegel der Rheinbrücke betrug 5′,41 Schweizerfuss. Der höchste Stand trat ein den 2. Januar mit 14′,0, der niedrigste den 28. Decbr. mit 2′,4.

Der mittlere Barometerstand um 1 Uhr Nachmittags, auf dieselbe Weise wie in den frühern Jahren reduzirt, betrug 27″,3‴,91. Das barometrische Mittel von 9 Uhr Morgens ist um 0‴,39 höher als dasjenige von 3 Uhr Nachmittags. Der höchste Barometerstand wurde beobachtet den 2. Febr. um 9 Uhr Abends mit 27″,10‴,69; der tiefste den 19. März um 3 Uhr Nachmittags mit 26″,7‴,41.

BOTANIK.

Die Kryptogamenflora des baslerischen, sowie eines Theiles des angrenzenden bernischen und solothurnischen Jura.

Von Paul Reinsch,
Mitglied der Naturforschenden Gesellschaft.

Der grössere Theil des Florengebietes, welches die nachstehenden Arten beherbergt, gehört seiner Lage und seiner Formation nach zum Jura, den kleineren Theil, die Niederung ober und unter Basel sowie die Hügelzone zwischen Birs und Birsig und das dem linken Ufer des letzteren Baches angrenzende tertiäre Hügelland umfassend, nimmt diluviales Schwemmland und tertiäres Terrain ein. Vom Juragebirge sind dem untersuchten Gebiete der östliche Theil der Blauenkette gehörig, ein Theil der Wiesenbergkette, die Passwangkette zum Theil, ein Theil der Hauensteinkette mit den diese Ketten begrenzenden Hauptthälern und den dieselben durchschneidenden Klussen.[1]) Es

[1]) Vergl. hierüber: J. Siegfried, die Schweiz, geologisch, geographisch und physikalisch geschildert. I. Band, der schweizerische Jura. Zürich 1851; und: Andreas Kündig, Karte vom Kanton Basel. Maassstab $^1/_{50000}$.

erreichen die vorderen Ketten mit den dazu gehörigen Höhen nicht die obere Grenze der mittleren Bergregion (Blauenkette, Hauensteinkette), die gegen den Centralknoten des nördlichen Schweizer-Juras zu gelegenen Ketten (Wiesenbergkette, Passwangkette) erreichen die obere Grenze der mittleren Bergregion, in einzelnen Höhen übersteigen sie dieselbe (Hohe Winde, Passwang, Vogelberg, Belchenfluh, Rehhag).[1])

Die Unterlage des Florengebietes wird zum grossen Theile von kalkigen, zum kleineren Theile von thonigen Mineralmassen gebildet, die daraus entstehende Erdschicht an den Gehängen und zu oberst des Gebirges ist deswegen kalkiger, thoniger oder thonig-kalkiger Natur; da vorwiegend aus Kiesel zusammengesetzte Mineralmassen nur an einigen Stellen zu Tage treten (unterer Oolith, brauner Jura), so ist die Verbreitung des Sandbodens im Florengebiete nur von sehr untergeordneter Bedeutung.[2]) Von ziemlicher Verbreitung, namentlich an den felsigen bewaldeten Gehängen des Gebirges, ist die schwarze durch Verwesung von Vegetabilien entstehende Humuserde. Der Boden des tertiären Hügellandes, der Rheinniederung sowie der Flussthäler der dem Jura entquellenden grössern und kleinern Gewässer ist hauptsächlich thoniger, manchmal auch thonig-kalkiger Natur. Der grössere Theil des Terrains des Florengebietes ist der gedeihlichen Entwickelung einer üppigen Kryptogamenwelt günstig. So weit nicht die Kulturen (Acker und Wiesland) den schützenden Wald ver-

---

[1]) Vergl. hierüber: Jules Thurmann, Essai phytostatique apliqué à la chaine du Jura et aux contrées voisines. Berne 1849.

[2]) Vergl. hierüber meine chemische Untersuchung der Glieder der Lias- und Juraformation in Franken im neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde von Bronn und Leonhard. Jahrg. 1859, p. 885.

drängt haben, sind den Kryptogamen in unserem Juragebirg der günstigen Orte zu deren ruhigem Dasein doch noch viele geblieben, in unserm Juragebirg mit seinem überaus manchfaltig gebildeten Relief, mit seinen vielen steilen entlegenen, der Kultur nicht leicht zugänglichen Spalten und Schluchten, mit seinen reichhaltig die Gehänge herabrieselnden tuffabsetzenden Wasseradern, mit seinen noch in fast urwüchsiger Bewirthschaftung stehenden der modernen auszehrenden Waldkultur grösstentheils noch unverfallenen Waldungen. Wie viel die Kryptogamenwelt, namentlich die heerdenweise in massenhafter Anzahl von Individuen lebenden grössern Laub- und Lebermoose (Hypnum, Polytrichum, Leskea, Neckera, Mastigobryum, Plagiochila) zu dem Wasserreichthum und in dessen Gefolge zur Fruchtbarkeit einer Gegend beitragen, wie sehr die Quellbildung befördert wird, ist schon lange von den Geologen und Physikern erkannt worden.

An Kryptogamen besonders reiche Lokalitäten im Florengebiete sind: die Belchenfluh, das Beinwylthal, die Gehänge des Passwang, der Blauenberg, welche Lokalitäten dem wandernden Botaniker zu empfehlen sind, auch das Bruderholz, in welchem als neu für das schweizerische Florengebiet Archidium phascoides entdeckt wurde, ist reich namentlich an Phascaceen und Fissidensarten. Ich erlaube mir das nachstehende Verzeichniss als einstweilige und erste Grundlage einer künftigen Kryptogamenflora eines kleinen Striches des schweizerischen Juras zu veröffentlichen, von welchem letzteren der gegenwärtig in Amerika abwesende Lesquereux von Neuenburg schon vor mehreren Jahren den Neuenburger Jura und auch Herr Prof. Schimper einzelne namhafte Punkte untersucht haben, für den Basler Jura speciell soll Herr Preiswerk von Basel schon vor mehreren Jahren Einiges gesammelt haben. Ich hege die Hoffnung, einen Theil des Gebietes noch genauer un-

tersuchen und alsdann dieses einstweilige Verzeichniss vervollständigen zu können; die Lückenhaftigkeit einiger artenreicher Genera muss ich entschuldigen, so namentlich: Bryum, Mnium, Barbula, Orthotrichum, Dicranum, Polytrichum und zum Theil Hypnum, von welchen Gattungen gewiss noch viele Arten dem Florengebiete angehörig sein mögen. Einige zweifelhafte Arten hatte Herr Prof. Schimper in Strasburg mit bekannter Liberalität und Freundlichkeit festzustellen die Güte gehabt. Die Jungermannien, an denen das Gebiet ebenfalls reich ist, hoffe ich noch besonders zu untersuchen.

LEBERMOOSE.

Familie der Ricciaceen.

Riccia. Michel.

R. glauca. L. feuchte Aecker des Tertiärsandes und des Löss. Allschwil, neben der Strasse zwischen Benken und Neuwiler.

R. natans. L. In Altwässern und Gräben des Rheines unterhalb Basel (Istein, Kirchen).

R. fluitans. L. Mit R. natans in Altwässern des Rheines bei Istein.

Anthoceros. Michel.

A. lævis. L. Auf feuchten, thonig-sandigen Aeckern des Löss zwischen Therwil und Reinach.

A. punctatus. L. Auf feuchten, sandigen Aeckern bei Allschwil, mit A. lævis zwischen Therwil und Reinach.

Familie der Marchantiaceen.

Duvalia. Nees v. Esenbeck.

D. rupestris. N. v. Esenb. An Felsen der Juraformation (Korallenkalk und weisser Jurakalk) in Beinwyl an der langen Brücke.

Fegatella. Raddi.

F. conica. Corda. In beschatteten Schluchten, am Grunde und in Spalten und Höhlungen feuchter, schattiger Felsen. Durch das ganze Gebiet verbreitet. Blauenberg ober Ettingen, Kluss bei Aesch, Birseck, am Wasserfall bei Balsthal, neben der alten Hauensteinstrasse, in der Schlucht am Hohen Kasten bei Grellingen, an vom Rheine bespülten Mauern in Basel (Männerbad, Stützmauer des Münsters).

Preissia. Corda.

Pr. commutata. N. v. Esenb. An feuchten Felsen bei dem Schlosse Birseck findet sich die kleinere Form, mit dem durch Sprossung mehrfach gegliederten Laube. Die grössere Form am Felsen unter der Pfeffinger Ruine.

Marchantia. Raddi.

M. polymorpha. L. Findet sich im Florengebiete verhältnissmässig nicht sehr häufig. An sumpfigen Stellen bei Grosshüningen, an Mauern bei Liestal.

Familie der Jungermannien.

A. Laubige Jungermannien.

Metzgeria. Raddi.

M. pubescens. Raddi. Blauenberg ober Ettingen (Fürstenstein und Felswände links), in der Schlucht am Hohen Kasten bei Grellingen, Birseck, Belchenfluh, Schauenburg, oberhalb Mönchenstein, mit Früchten zwischen Birseck und Gempenstollen. Häufiger als die M. furcata, doch selten mit Früchten. Gewöhnlich in Polstern zwischen andern Moosen.

M. furcata. Nees v. Esenb. An Baumwurzeln und auf der nackten Erde. Neben der alten Hauensteinstrasse, Birseck, Hoher Kasten bei Grellingen.

Aneura. Dumortier.

An. pinguis. Nees v. Esenb. An feuchten quelligen Abhängen, besonders auf Tuff, meistens zwischen Hypnum commutatum und filicinum vertheilt, selten rasig. Am Blauenberg, Hoher Kasten, unter Schauenburg, am Wartenberg bei Muttenz, bei Grellingen.

An. palmata. Nees v. Esenb. An feuchten, thonigen Abhängen unter Gesträuch, auch auf morschen Baumstrünken. Oberhalb Diegten und am Wasserfall, Bruderholz bei Reinach, Blauenberg (bei der Platte).

An. multifida. Dumortier. An feuchten, schattigen Orten auf kalkiger Unterlage. Blauenberg a. m. O., Diegten.

Blasia. Michel.

Bl. pusilla. Mich. Auf feuchten, lehmigen Aeckern des Löss und des Tertiärsandes. Aecker auf dem Bruderholz bei Therwil, Aecker neben der Strasse nach Bottmingen, Allschwil, Hägenheim.

Pellia. Raddi.

P. epiphylla. Nees v. Esenb. Auf feuchtem Lehmboden im Schatten der Wälder, an unbetretenen Waldwegen, auch auf nassen Steinen. Bruderholz bei Therwil, bei Allschwil, Diegten.

B. Beblätterte Jungermannien.

Frullania. Raddi.

Fr. dilatata. Nees v. Esenb. An Waldbäumen und beschatteten Felsen (Jurakalk); durch das ganze Gebiet verbreitet.

Fr. Tamarisci. Nees v. Esenb. An Waldbäumen sowohl als auch in Rasen auf nackten Felsen und zwischen andern Moosen. Blauenberg (Ruine Mönchsberg, Fürstenstein), Gempenstollen, Schauenburg.

Madotheca. Dumortier.

M. lævigata. Dumort. An Laubbäumen und Felsen. Blauenberg, Belchenfluh.

M. platyphylla. Nees v. Esenb. An Felsen und Bäumen im ganzen Gebiete der Bergregion verbreitet.

Radula. Dumortier.

R. complanata. Dumortier. An Baumstämmen in Wäldern, seltener an Felsen und Blöcken, durch das ganze Gebiet verbreitet.

Mastigobryum. Nees v. Esenbeck.

M. deflexum. Nees v. Esenb. An feuchten Felsen. Birseck.

M. trilobatum. Nees v. Esenb. An feuchten, schattigen Orten; feuchte Abhänge und Schluchten. Birseck, Blauenberg, Bruderholz bei Therwil, Hoher Kasten. Fast immer steril.

Lepidozia. Nees v. Esenb.

L. reptans. Nees v. Esenb. An feuchten Orten, sowohl in Rasen als auch zwischen andern Moosen zerstreut. Im ganzen Gebiet.

Lophocolea. Nees v. Esenb.

L. heterophylla. Nees v. Esenb. Auf morschem Holze; Belchenfluh.

L. bidentata. Nees v. Esenb. Sowohl zwischen andern Moosen zerstreut, als auch in Rasen, an feuchten, schattigen Orten. Bruderholz bei Therwil, Blauenberg, Gruth bei Mönchenstein und v. a. O.

Jungermannia. L.

J. setacea. Weber. An morschem Holze. Belchenfluh.

J. trichophylla. L. An morschem Holze und auf der Erde. Belchenfluh, Blauenberg, Birseck.

J. bicuspidata. L. In Wäldern auf der Erde und an Felsen. Bruderholz, Birseck u. a. v. a. O.

J. Schraderi. Martius. An feuchten Orten zwischen andern Moosen zerstreut. Blauenberg.

J. exsecta. Schmidel. An morschem Holze. Belchenfluh.

Scapania. Lindenberg.

Sc. nemorosa. Nees v. Esenb. Am Rande feuchter Wälder

und in Schluchten, auch am Fusse schattiger Felsen, gewöhnlich in lockern Rasen. Blauenberg, Schauenburg, Hoher Kasten.

Sc. umbrosa. Nees v. Esenb. Am Fusse feuchter schattiger Felsen. Belchenfluh, Balsthal.

Plagiochila. Nees v. Esenbeck.

Pl. asplenioides. Nees v. Esenb. In schattigen Wäldern, durch das ganze Gebiet.

Obwohl das jurassische Gebiet sehr reich an Jungermannien ist, so muss ich doch bedauern, diese geringe Anzahl und zwar nur der verbreiteteren Arten anführen zu müssen, indem ich das gesammelte Material noch nicht gehörig habe untersuchen und bestimmen können.

LAUBMOOSE.

Abtheilung der Sphagneen.

Sphagneen. Dillen.

Sph. acatifolium. Ehrh. An sumpfigen Stellen bei Neudorf und Grosshüningen unter Basel. Von Sphagneen habe ich bis jetzt nur diese einzige Art im Gebiete finden können.

Abtheilung der Moose.

A. Akrokarpische Moose.

Familie der Phascaceen.

Ephemerum. Hampe.

Eph. serratum. Hampe. Auf feuchtem Lössboden, an Gräben, auf Wiesen, entblössten Stellen in Wäldern. Im Bruderholz bei Therwil, an Wiesengräben und Aufwürfen bei Ettingen, Allschwil, Sissach.

Eph. cohærens. Hampe. Im Bruderholz zwischen Therwil und Reinach.

Phascum, L.

Ph. cuspidatum. Schreber. Auf feuchten, lehmigen Aeckern des Winters, an Wegerändern und Aufwürfen durch das ganze Gebiet.

Ph. bryoides. Dicks. Auf feuchtem, thonigem Sandboden bei Allschwil, Ufer der Birs zwischen Aesch und Dornachbruck.

Ph. crispum. Hedw. Auf thonig-sandigem Boden. Im Bruderholz bei Therwil, Ufer der Birs unterhalb Aesch, Blauenberg, Anhöhe bei St Margarethen.

Familie der Archidiaceen.

Archidium. Bridel.

Arch. phascoides. Bridel. Auf feuchtem Thonmergelboden des Löss; im Bruderholz bei Therwil. Dieses interessante Moos entdeckte ich im Dezember des verflossenen Jahres, der Standort bildet eine mehrere hundert Quadratfuss haltende immerwährend entblösste Waldstelle, auf welchem Areal das Moos weit verbreitet ist und auf dem Boden intensiv grüne Stellen von mehreren Quadratzollen Grösse bildet. Es ist dieses Archidium etwas verschieden von dem in der Bryologia europ. tom. I, Taf. I, Fig. 3 abgebildeten Exemplare. Die Exemplare sind ganz unverästelt, an je einem Exemplar befindet sich nur eine einzige Frucht, der Schopf der Hüllblätter der Frucht ist beinahe sitzend. Der bekannten grossen Sporen befinden sich in der Kapsel etwa 7 bis 9. Die Früchte mit dem umgebenden Schopf befinden sich gewöhnlich nahe oder unter der Erde.

Familie der Bruchiaceen.

Pleuridium. Bridel.

Pl. subulatum. Br. et Schimp. Auf feuchtem, thonigem Sandboden. Allschwil, Bruderholz.

Familie der Weissiaceen.

Hymenostomum. R. Brown.

H. microstomum. R. Br. Auf lehmigem Sandboden. Blauenberg, Bruderholz.

Weissia. Hedwig.

W. viridula. Bridel. Auf feuchter und trockner Erde fast jeder Art. Durch das ganze Gebiet verbreitet.

Gymnostomum. Hedwig.

G. calcareum. Nees von Esenb. In Ritzen und Spalten der Juragesteine. Im Beinwyl, Belchenfluh.

Encladium. Bruch et Sch.

Encl. verticillatum. Br. et Sch. Auf Tuff neben der Berner Poststrasse hinter Grellingen.

Familie der Dicranaceen.

Dicranum. Hedwig.

D. varium. Hedw. Auf Thonboden. Sissach, Blauenberg, Bruderholz, Mönchenstein.

D. heteromallum. Hedw. Wartenberg bei Muttenz.

D. scoparium. Hedwig. In Wäldern, namentlich am Grunde der Föhrenstämme. Bruderholz, Blauenberg, Belchenfluh.

D. undulatum. Turn. In schattigen Wäldern und unter Gesträuch. Ruine Mönchsberg ober der Kluss, Belchenfluh.

Dicranodontium. Br. et Schimper.

D. longirostre. Br. et Sch. An moderndem Holze in schattigen Wäldern. Unter der Belchenfluh, bei Liestal.

Familie der Fissidentaceen.

Fissidens. Hedwig.

F. exilis. Hedw. Auf feuchtem Thonboden des Löss. Bruderholz bei Therwil, am Diegtener Wasserfall.

F. taxifolius Hedw. Auf feuchter Erde im Schatten der

Wälder und an Abhängen, meist auf Kalk. Birseck, Mönchenstein, Blauenberg, Gempen.

Fiss. adiantoides. Hedw. Auf feuchter Erde, in Wäldern, durch das ganze Gebiet verbreitet.

Familie der Seligeriaceen.

Seligeria Br. et Schimper.

S. pusilla. Br. et Sch. An schattigen Steinen und Felsblöcken (Jurakalk). Neben der alten Hauensteinstrasse ober Läufelfingen.

S. tristicha. Br. et Sch. An feuchten, schattigen Jurakalk- und Korallenkalkfelsen. In der Schlucht ober Ettingen.

S. recurvata. Br. et Sch. Auf Jura- und Korallenkalk. Ettingen, Gempenstollen.

Familie der Pottiaceen.

Pottia. Ehrhardt.

P. truncata. Br. et Sch. Auf feuchter, thonig-kalkiger Erde. In der Schlucht ober Ettingen, Gempen, Gruth ober Mönchenstein u. a. a. O.

P. minutula. Br. et Sch. Auf feuchter, thoniger Erde, auf Wiesen, an Grabenrändern. Ettingen, Bruderholz, Sissach.

Anacalypta. Röhling.

An. lanceolata. Röhl. Auf thonigen Aeckern. Ettingen, Bottmingen.

Desmatodon. Br. et Schimper.

Desm. nervosus Br. et Sch. Am Grunde feuchter, schattiger Jurakalkfelsen und auf kalkiger Erde. Belchenfluh, neben dem Steig, der auf die Spitze führt.

Familie der Trichostomaceen.

Barbula. Hedwig.

B. unguiculata. Hedw. An Mauern der Ruinen, auf Erde aller Art. Durch das ganze Gebiet verbreitet.

B. paludosa. Schwægr. Auf morastigem, thonig-kalkigem Boden. Abhang des Blauenberges ober der obern Kluss bei Aesch, mit reichen Früchten.

B. fallax. Hedw. Auf feuchtem Boden; Ettingen, Gempenstollen.

B. tortuosa. Web. et Mohr. An beschatteten Jura- und Korallenkalkfelsen, am Rande schattiger Schluchten in dichten Polstern. Belchenfluh, Oensingen bei Balsthal in der Kluss (mit reichen Früchten), Gempenstollen, Blauenberg u. m. a. O.

B. muralis. Timm. An Mauern der Ruinen durch das ganze Gebiet; Stadtmauern von Basel.

B. ruralis. Hedw. Auf Kalksteinen, seltener auf der Erde. Blauenberg (mit Trichost. rubellum), Wartenberg. Im Ganzen ist dies gemeine Moos nicht sehr verbreitet.

Ceratodon. Bridel.

C. purpureus, Brid. Durch das ganze Gebiet verbreitet und auf jeder Unterlage.

Trichostomum. Hedwig.

Tr. tophaceum. Bridel. Auf Tuff. Grellingen, Duggingen, an dem Wasserfall bei der untern Kluss bei Aesch.

Tr. flexicaule. Br. et Sch. Am Grunde von Jurakalkfelsen, auch auf kalkiger Erde. In der Schlucht ober Ettingen, unterer Hauenstein ober Läufelfingen, Belchenfluh, Gempenstollen.

Tr. tortile. Schrader. Auf thonigem Kalkboden. Blauenberg.

Didymodon. Br. et Sch.

Did. rubellus. Br. et Sch. Auf feuchten Jurakalkblöcken auch auf der nackten Erde. Blauenberg, Gempenstollen, Diegten.

Distychium. Br. et Schimper.

D. capillacum. Br. et Sch An schattigen Jurakalkfelsen, auch auf der Erde. Blauenberg ober Ettingen, Fürsten-

stein, Gempenstollen, Belchenfluh, Oensingen bei Balsthal, Hohe Winde im Beinwyl (3390′).

Familie der Tetraphideen.

Tetraphis. Hedwig.

Tetr. pellucida. Hedw. An moderndem Holze. Belchenfluh.

Familie der Encalyptaceen.

Encalypta. Schreber.

Enc. streptocarpa. Hedwig. An Rändern der Schluchten, an Jurakalkfelsen. Belchenfluh, Birseck, Gempenstollen, reichlich mit Früchten bei Oensingen in der Kluss (Balsthal), steril im Bruderholz bei Therwil.

Enc. vulgaris. Hedw. An Steinen bei Schönthal.

Familie der Orthotrichaceen.

Orthotrichum. Hedwig.

Orth. coarctatum. Beauv. An Eichen und Buchen. Bruderholz bei Therwyl, Blauenberg, Schauenburg, Gempenstollen.

Orth. crispulum. Bridel. An Waldbäumen. Bruderholz, Blauenberg.

Orth. crispum. Hedw. An Waldbäumen. Bruderholz, Blauenberg u. a. O.

Orth. anomalum. Hedw. Auf losen Jurakalksteinen. Blauenberg, Gempenstollen, Winterhalden, Wartenberg, Belchenfluh.

Orth. cupulatum. Hoffm. Gempenstollen.

Orth. obtusifolium. Schrad. An Bäumen. Durch das ganze Gebiet.

Orth. speciosum. Nees v. Esenb. An Waldbäumen. Bruderholz.

Familie der Grimmiaceen.

Grimmia. Ehrhardt.

Gr. apocarpa. Hedw. An losen Steinen und Blöcken durch

das ganze Gebiet. Es finden sich drei Formen dieses vielgestaltigen Mooses im Gebiet (var. β und γ rivularis. vergl. Bryol. eur. Tom. III. Schistidium taf. IV, pag. 3).

Gr. pulvinata. Dillen. An Steinen und auf Mauern, durch das ganze Gebiet verbreitet, weniger in der Höhe.

Gr. obtusa. Schwägr. Auf trocknen Jurakalkfelsen. Blauenberg.

Racomitrium. Bridel.

R. aciculare. Brid. Auf feuchten Kalkblöcken. Am Diegtener Bache.

R. canescens. Brid. Auf sterilem, nacktem Boden. Riehen bei Basel.

Familie der Funariaceen.

Physcomitrium. Bridel.

Ph. pyriforme. Br. et Sch. Auf nassen Aeckern. Bottmingen.

Funaria. Schreber.

Fun. hygrometrica. Schreb. Auf verlassenen Köhlermeilern, an Mauern, auch auf sandiger Erde. Grellingen, Neuenhäuslein im Beinwyl, Schlatthof u. v. a. O.

Familie der Bartramiaceen.

Bartramia. Hedwig

B. Oederi. Swartz. An befeuchteten Felsen (Jura- und Korallenkalk). Am Hohen Kasten bei Grellingen, Nunninger Fluh.

B. calcarea. Br. et Sch. An immerwährend nassen Abhängen mit tuffabsetzenden Quellen. Grellingen.

Familie der Bryaceen.

Bryum. Dillen.

Br. cæspiticium. L. An Steinen und Felsen. Unterer Hauenstein, Blauenberg.

Br. obconicum. Hornsch. Auf losen Jurakalksteinen neben der alten Hauensteinstrasse ober Läufelfingen.

Br. argenteum. L. Auf Kalk- und Thonboden, verlassenen Köhlermeilern. Im ganzen Gebiete sehr verbreitet.

Br. roseum. Schreber. An feuchten, schattigen Orten. Bruderholz, Kluss bei Aesch.

Br. capillare. Hedwig. An Baumstrünken, auf Waldboden. Belchenfluh, unterer Hauenstein.

Mnium. L.

Mn. undulatum. Hedw. In feuchten, schattigen Wäldern. Bruderholz, lange Erlen bei Basel, Blauenberg (fructif).

Mn. stellare. Hedw. An Quellen in Wäldern. Bruderholz.

Mn. punctatum. Hedw. In feuchten Wäldern. Bruderholz.

Aulacomnium. Schwägrichen.

Aul. palustre. Schwägr. An nassen Orten. Bruderholz, Wartenberg bei Muttenz, Schlatthof.

Familie der Polytrichaceen.

Polytrichum. L.

P. juniperinum. Hedw. In Wäldern. Bruderholz, oberhalb Benken.

P. formosum. Hedw. In Wäldern. Zwischen Benken und Neuwiler.

Catharinæa. Ehrhardt.

C. undulata. W. et Mohr. In Wäldern, unter Gesträuch, am Rande von Waldungen. Im ganzen Gebiet verbreitet, in der Niederung verbreiteter als höher. In der Hartwaldung, im Bruderholz das gemeinste Moos.

Familie der Buxbaumiaceen.

Buxbaumia. Haller.

B. indusiata. Bridel. Auf feuchter, moderiger Walderde, an moderndem Holze. Belchenfluh (bei 2900'), neben dem Fussweg im schattigen Wald, der vom Kilchzimmer auf

die Fluh führt. Dieses interessante Moos entdeckte ich auf einer Exkursion im August in Begleit des wackern Botanikers Dr. Fries in Sissach.

B. Pleurokarpische Moose.

Familie der Fontinalaceen.

Fontinalis. Dillen.

Font. antipyretica. L. In Bächen und Flüssen an Steinen und Pfählen. Birs, Birsig, Diegtener Bach, Ergolz, fructifizirend nahe bei der Diegtener Mühle.

Cinclidotus. Pal. de Beauv.

Cincl. riparius. Walk. Arnott. Ufer der Birs zwischen Grellingen und Lauffen.

Familie der Neckeraceen.

Neckera. Hedwig.

N. pennata. Hedw. In Wäldern, an Stämmen, auch an den Aesten von Gesträuch. Blauenberg, Gempenstollen, Birseck.

N. crispa. Hedw. An Felswänden, Steinen, am Grunde von Baumstämmen. Durch das ganze Gebiet (in der Bergregion) sehr verbreitet. Sehr reichlich mit Früchten auf dem Blauenberg und auf dem untern Hauenstein.

N. complanata. L. An Stämmen. Blauenberg, Gempenstollen.

Omalia. Br. et Schimper.

Om. trichomanoides. Br. et Sch. Am Grunde der Stämme, in Wäldern auf thoniger Erde des Löss. Bruderholz, Birseck, Mönchenstein, Blauenberg u. v. a. O.

Familie der Orthotheciaceen.

Pylaisæa. Schimper.

Pyl. polyantha. Sch. (Leskea). An alten Feldbäumen, seltener auf Waldbäumen. Durch das ganze Gebiet verbreitet.

Homalothecium. Schimper.

Hom. sericeum. Schimper. (Leskea). An Feldbäumen, auf Mauern. Verbreitet.

Orthothecium. Schimper.

Orth. rufescens. Schimp. (Hypnum). Am Grunde und in Spalten feuchter Jurakalkfelsen. Belchenfluh, Beinwyl (Felswand neben der langen Brücke).

Platygyrium. Schimper.

Pl. repens. Schimper. An Baumstämmen. Belchenfluh (bei circa 3200').

Pterigynandrum. Bridel.

Pt. filiforme. Hedw. Auf Steinen und an Stämmen. Belchenfluh.

Cylindrothecium. Schimper.

Cyl. Montagnei. Schimper. An schattigen Abhängen auf Jurakalk. Ober der obern Kluss bei Aesch (bei der Platte), Nunninger Fluh; an ersterem Orte mit Frucht beobachtet.

Climacium. Weber et Mohr.

Clim. dendroides. W. et M. Auf nassen Wiesen und unter Gesträuch. Unter dem Schlatthof, Grosshüningen.

Entodon. Carl Müller.

Ent. cladorrhizans. C. M. Auf schattigen Jurakalkblöcken. Blauenberg ober der obern Kluss bei Aesch.

Familie der Leucodontaceen.

Leucodon. Schwägr.

L. sciuroides. Dillen. An alten Feldbäumen, durch das ganze Gebiet. Mit Früchten bei Arlesheim und auf dem Gempenberg.

Antitrichia. Bridel.

Ant. curtipendula. Dillen. An Bäumen, Felsen. Blauenberg, Belchenfluh, Hauenstein, Birseck u. a. v. a. O.

Familie der Leskeaceen.

Leskea. Hedwig.

L. polycarpa. Ehrh. Am Grunde alter Feld- und Waldbäume. Ettingen, Dornach, Gempenberg, Hofstetten.

L. subtilis. Hedw. Am Grunde alter Stämme, auch auf Steinen und der blossen Erde. Blauenberg, Gempenberg.

L. exilis. Starke. Am Grunde von Baumstämmen. Blauenberg.

Anomodon. Hooker.

An. attenuatus. Hedw. An feuchten Abhängen, unter Gebüsch. Bruderholz, Blauenberg, unterer Hauenstein u. a. a. O.

An. viticulosus. Hook. et Taylor. An Bäumen, Felsen, auf Steinen, durch das ganze Gebiet sehr verbreitet; reichlich mit Früchten bei Birseck, am Blauenberg.

Familie der Hypno-Leskeaceen.

Thuidium. Schimper.

Th. tamariscinum. Schimper. In feuchten Wäldern. Blauenberg, Bruderholz, Birseck, zwischen Benken und Neuwiler.

Th. abietinum. Schimper. Auf sterilem Boden, an sonnigen Abhängen. Blauenberg, Gempenstollen u. a. a. O.

Pseudoleskea. Schimper.

Ps. catenulata. Schimper. An losen Jurakalkblöcken und an Baumstämmen. Belchenfluh (unter der Spitze).

Familie der Hypnaceen.

Hypnum. L.

A. Plagiothecium. Schimper.

H. denticulatum. L. An alten Baumstöcken, an schattigen Orten in Wäldern. Bruderholz, ober Mönchenstein.

H. sylvaticum. L. An feuchten, schattigen Orten in Wäldern. Bruderholz, Hartwald.

B. Rhynchostègium. Schimper.

H. murale. Hedwig. Auf feuchten, losen Steinen, auch auf der Erde. Kluss bei Aesch, Blauenberg, Birseck.

H. rusciforme. Brid. An Steinen im Diegtener Bach, Birsig unter Oberwyl.

C. Thamnium. Schimper.

H. Alopecurum. Hedwig. In schattigen Schluchten an Felsen. Durch das ganze Gebiet der Bergregion verbreitet. Mit Früchten in der Schlucht hinter dem Bade Ettingen, am Fürstenstein und der Felswand links von der Ruine, Ruine Tschäpperlein.

D. Eurhynchium. Schimper.

H. strigosum. Hoffmann. Auf thonigem Boden in Wäldern. Bruderholz, zwischen Gruth und Mönchenstein, Blauenberg.

H. prælongum. L. Auf thonigen Aeckern und Wiesen, seltener auf Waldboden. Birseck, Arlesheim, Blauenberg.

H. Schleicheri. Hedw. Auf feuchtem Thonboden oberhalb Arlesheim.

H. striatum. Schreb. In feuchten Wäldern und an nassen schattigen Orten, Bruderholz, Blauenberg, Hartwald und v. a. O.

H. crassinervium. Taylor. An feuchten Felswänden (Korallenkalk) in dichten, gelblichgrünen, glänzenden Rasen. In der Schlucht hinter dem Bade Ettingen.

H. myosuroides. L. An schattigen Felswänden. Blauenberg, Ruine Mönchsberg, Belchenfluh.

E. Isothecium. Schimper.

H. curvatum. Swartz. Am Grunde der Baumstämme, auf Steinen. Blauenberg, Bruderholz u. a. a. O.

F. Brachythecium. Schimper.

H. populeum. Hedwig. Auf nassen, feuchten Steinen, auch auf feuchter Erde. Blauenberg.

H. velutinum. L. Auf der Erde, an Steinen etc. Bruderholz, Hartwald.

H. rutabulum. L In Schluchten, an Steinen und Holz. Durch das ganze Gebiet verbreitet.

H. salebrosum. Hoffmann. Auf Erde, an schattigen Felsen und am Grunde alter Bäume. Blauenberg, Gempenberg, Bruderholz.

H. rivulare. Bruch in litt. An nassen Korallenkalkfelsen. In der Schlucht hinter dem Bade Ettingen.

G. Camptothecium. Schimper.

H. plumosum. L. An modernden Baumstrünken, auf feuchter Walderde. Blauenberg, Bruderholz.

H. lutescens. Dillen. Auf Erde, an Abhängen, unter Gesträuch. Durch das ganze Gebiet sehr verbreitet.

H. albicans. Neck. Auf trockenem Kalkboden. Blauenberg.

H. Amblystegium. Schimper.

H. subtile. Hoffm. An Stämmen, auch auf Steinen. Blauenberg, unterer Hauenstein u. a. O.

H serpens. Dillen. An losen Jurakalksteinen. Hauenstein, Gempenstollen, Blauenberg.

J. Limnobium. Schimper.

H. palustre. L. An nassen Steinen. Diegtener Bach.

K. Hypnum. Schimper.

H. stellatum. Schreber. An feuchten oder trockneren Abhängen auf Jurakalk. Unterer Hauenstein (mit reichlichen Früchten), Blauenberg, Belchenfluh, Gempenstollen.

H. Halleri. L. Auf losen Jurakalksteinen. Belchenfluh.

H. cupressiforme. L. Im ganzen Gebiete in verschiedenen Formen sehr verbreitet.

H. molluscum. Dillen. Auf losen Steinen (Jurakalk), an schattigen Felsen. In der Bergregion sehr verbreitet.

H. Crista castrensis. L. In schattigen, humusreichen Wäldern. Belchenfluh, hier im August reichlich mit Früchten gesammelt.

H. fluitans. L. In ausgetrockneten Gräben und Altwässern. Grosshüningen.

H. aduncum. Hedw. In dem Moor bei Neudorf und Grosshüningen.

H. commutatum. Hedwig. An nassen, quelligen Abhängen, besonders auf Tuffunterlage. Grellingen, Duggingen, Blauenberg.

H. filicinum. L. Auf Steinen, in Quellen und Bächlein. Blauenberg, Hoher Kasten bei Grellingen, im Birsig.

H. nitens. Schreber. Auf moorigen Wiesen, am Rande sumpfiger Gräben. Unter dem Schlatthof, Moor bei Neudorf.

H. rugosum. Dillen. Auf trocknen, sonnigen Anhöhen, Felsen. Blauenberg, Gempenstollen, Sissacher Fluh, oberhalb Biel u. a. a. O.; immer steril.

H. cuspidatum. Dillen. Auf nassen Wiesen, in Gräben. Im ganzen Gebiete sehr verbreitet (weniger in der Bergregion des Juras, wo H. commutatum und filicinum dessen Stelle einzunehmen scheinen).

H. Schreberi. Willden. In Wäldern, an schattigen Abhängen. Sehr verbreitet.

H. purum. L. In feuchten Wäldern u. s. w. sehr verbreitet.

L. Hylocomium. Schimper.

H. splendens. Dillen. An feuchten Abhängen, in Wäldern. Verbreitet.

H. squarrosum. L. Auf feuchten Wiesen. Wartenberg bei Muttenz. (Wie es scheint nicht allzuhäufig.)

H. brevirostrum. Ehrh. Im Schatten unter Gesträuch, am

Grunde der Felsen, in der Bergregion verbreitet. Mit Früchten am Blauenberg.

H. triquetrum. L. In feuchten Wäldern, sowohl des Juras als auch der niedrigen Hügelzone verbreitet. Mit Früchten im Bruderholz, der Hartwaldung und am Blauenberg.

GEFÄSS - KRYPTOGAMEN.

Familie der Farren.

Polypodium. L.

P. vulgare. L. Auf beschatteten Jurakalkfelsen. Blauenberg, unterer Hauenstein, Oensingen bei Balsthal, Hohe Winde, Belchenfluh.

P. calcareum. Smith. An steinigen Abhängen des Juras. Verbreitet. Belchenfluh, unterer Hauenstein, Hohe Winde, im Beinwyl u. a. a. O.

P. Dryopteris. L. In schattigen Wäldern. Blauenberg.

Asplenium. L.

Aspl. Ruta muraria. L. An Felsen und Mauern der Ruinen im ganzen Gebiete, Stützmauern des Münsters und Stadtmauern in Basel.

Aspl. viride. Hudson. An beschatteten Felsen und in Schluchten. Gempenstollen, Birseck, Hohe Winde, Felswände an der langen Brücke im Beinwyl, Oensingen, Blauenberg.

Aspl. Trichomanes L. An Felsen. Hauenstein, Belchenfluh.

Aspl. Halleri. R. Brown. An beschatteten Jurakalkfelsen. Dieses seltene Farrenkraut, dessen Verbreitungsbezirk eine kleine Partie des Neuenburger und Genfer Juras, entdeckte ich für die Flora des Basler Juras an Felsen neben dem Durchhau der alten Hauensteinstrasse, die von Läufelfingen nach Olten führt, und in Gemeinschaft mit der der Walliser und der Genfer Flora an-

gehörigen Arabis muralis Bertoloni an Felsen bei der Ruine Frohburg ober Läufelfingen. In grosser Menge findet sich dies Farrenkraut bei Oensingen in der Kluss unweit des Standortes der auf einige Lokalitäten des Solothurner Juras beschränkten Iberis saxatilis. L.

A. filix fœmina. Roth. In Wäldern. In mehrern Formen im Gebiete verbreitet.

Scolopendrium. Smith.

Sc. officinarum. Swartz. An humusreichen, steinigen Bergabhängen und am Grunde schattiger Kalkfelsen. Blauenberg, Ruine Mönchsberg, Gempenberg, Hoher Kasten bei Grellingen, Belchenfluh, Nunninger Berg, Hohe Winde, Oensingen u. a. O.

Polystichum. Roth.

P. Oreopteris. DeC. In schattigen Wäldern. Hohe Winde.

P. Filix mas. Roth. In Bergwaldungen. Blauenberg, Hohe Winde, Belchenfluh.

P. spinulosum. DeC. In schattigen Wäldern. Blauenberg, Belchenfluh. (Polyst. dilatatum Hoffm. auf der Hohen Winde.)

Cystopteris. Bernhard.

Cyst. fragilis. Bernh. An schattigen Felsen. In mehreren Formen im Gebiete der Bergregion verbreitet.

Cyst. regia. Presl. An feuchten Felsen bei Erschwil.

Aspidium. R. Brown.

Asp. aculeatum. Döll. In feuchten, schattigen Wäldern, durch das ganze Gebiet der Bergregion sehr verbreitet. Von Formen ist am häufigsten Asp. lobatum. Huds.

Familie der Schachtelhalme.

Equisetum. DeC.

Equis. arvense. L. Auf Aeckern. In der Niederung verbreitet.

Eq. Telmateja. Ehrh. An feuchten, quelligen Abhängen des

Juras, im Jura sehr verbreitet, auch im tertiären Hügelland, z. B. im Bruderholz und bei Reinach, wo die Pflanze sich bis auf die Aecker verbreitet.

Eq. sylvaticum. L. Feuchte Wälder. Blauenberg.

Eq. palustre. L. Grosshüningen, Sissach u. a. a. O.

Eq. limosum. L. In dem Moor bei Neudorf und Grosshüningen.

Eq. ramosum. Schleich. Am feuchten Ufer des Rheines unter Basel.

Eq. variegatum. Schleich. In dem Moor bei Neudorf.

Familie der Lycopodiaceen.

Lycopodium. L.

Lyc. Selago. L. In feuchten Wäldern zwischen Moosen. Belchenflub, Hohe Winde.

Lyc. inundatum. L. Im Moor bei Neudorf unter Basel.

Nachträge.

Phascum crispum. Hedwig. Am Rande des Bruderholzes zwischen Bottmingen und Binningen, Anhöhe bei St. Margarethen.

Barbula rigida. Schultz.

β. mucronulata. Bryolog. europ. (tom. II, p. 12. Barbula). Am Rande des Bruderholzes zwischen Bottmingen und Binningen auf lockerer, lehmiger Erde mit Barbula unguiculata und fallax, an einer Stelle in Menge. Diese im Flachlande ziemlich seltene Art ist in den Alpengegenden allgemein verbreitet. Bei Mülhausen wurde diese Art von Mühlenbeck, bei Zweibrücken von Bruch aufgefunden. Unterschieden ist die an dem Standort vorkommende var. β von der Stammart durch die in ein kurzes, aufwärts gekrümmtes Spitzchen auslaufende Lamina.

Trichostomum rubellum. Hoffm. (Didymodon Br. et Sch.). Unter dem Gempenstollen häufig.

Bartramia Oederi. Swartz. Auf feuchten Felsen der Ruine Kluss bei Aesch.

Entodon cladorrhizans. C. Müller. Pfeffinger Fluh.

Hypnum nitens. Bridel. Moorige Wiesen unter dem Schlatthof.

Fissidens incurvus. Schwägr. Auf unter Gesträuch liegenden der Luft exponirten römischen Ziegeln der Augusta Rauracorum.

Pottia minutula. Br. et Sch. Auf Aeckern auf den Ruinen der Augusta, neben dem Eisenbahndamm bei Pratteln.

Anacalypta lanceolata. Rœhling. Anhöhe bei St. Margarethen.

Hypnum myosuroides. L. Pfeffinger Fluh.

GEOLOGIE.

Ueber die Wiesenbergkette im Basler Jura.

Von Prof. Alb. Müller.

Unter den Ketten, welche das Juragebirge bilden, ist unstreitig die Wiesenberg- oder Montterriblekette, sowohl was die Erhebung, als was die Erstreckung in der Länge betrifft, eine der bedeutendsten und merkwürdigsten, wie das Herr Rathsherr P. Merian schon vor einer Anzahl von Jahren nachgewiesen hat. Bereits in den frühern Heften der Verhandlungen der naturforsch. Ges. (Bd. II, S. 348 und Bd. III, S. 65) habe ich auf die eigenthümlichen Beziehungen dieser Kette, sowie der nördlichen Vorketten des Juragebirges überhaupt, zum anstossenden Plateaugebiet des Kantons Basel aufmerksam gemacht und durch eine Reihe von Durchschnitten erläutert. Ebenso wurde in meiner kürzlich auf eidgenössische Kosten erschienenen geognostischen Karte und Skizze des Kantons Basel (Neuchâtel 1862) dieser Gegenstand einlässlicher behandelt.

Seitdem fand ich Veranlassung, den Verlauf dieser nördlichen, an das Plateaugebiet anstossenden, oder vielmehr über dasselbe mit übereinstimmendem Südfall hinübergeschobenen Vorketten des Juragebirges gegen Westen, na-

mentlich in der Gegend von Reigoldswyl und Bretzwyl, weiter zu verfolgen, wodurch die Beziehungen der östlichen Glieder zu den westlichen, sowie die Bedeutung dieser nördlichen Reihe im Ganzen in ein helleres Licht trat.

Es mag desshalb nicht überflüssig erscheinen, den Verlauf dieser für den Basler Jura so wichtigen Wiesenberg- oder Montterriblekette, die ich künftig schlechthin Wiesenbergkette nennen werde, in ihren Hauptgliedern vom äussersten Osten bis zum äussersten Westen unseres Kantons nebst den zugehörigen nördlichen Vorketten zu verfolgen, um so mehr, da gerade in unser Gebiet die wichtigsten Schichtenveränderungen fallen, welche diese Kette auf ihrem langen ost-westlichen Laufe erleidet. Zugleich benütze ich gerne den Anlass, um den Verhandlungen unserer Gesellschaft zu der bereits Bd. III, Heft 1 beigegebenen Tafel I auch noch Tafel II meiner Durchschnitte beizufügen, welche in der erwähnten zur Karte gehörigen Skizze (Neuchâtel 1862) erschienen sind.

Während jenseits der Westgrenze des Kantons Basel, im Solothurner und Berner Jura, die Wiesenbergkette als ein regelmässiges, zu *zwei* mächtigen Flanken, einer *Südflanke* mit südlichem und einer *Nordflanke* mit nördlichem Schichtenfall, bis zum Muschelkalk oder Keuper aufgerissenes Gewölbe auftritt, sehen wir im Osten des Kantons Basel nur die sehr mächtige bis zu den untern Schichten des Muschelkalkes aufgerissene *Südflanke* dieser Kette, mit *durchgreifendem Südfall* sämmtlicher Schichten, aus dem Kanton Aargau hereintreten und sich in gleicher Weise, über den Südrand des Plateaugebietes hinübergeschoben, durch den Kanton Basel fortziehen, während auf dieser ganzen Erstreckung die ihr entsprechende Nordflanke mit nördlichem Schichtenfall zu fehlen scheint. Wir finden jeweilen mehrere parallel hinter einander gestellte südlich fallende Gräte von Muschelkalk, und erst auf dem südlichsten lagert

sich dann die Reihe der Juraformationen, mit gleichmässigem Südfall, in regelmässiger Weise an.

Der Schichtenbau des nördlichen Basler Jura weicht also von dem regelmässigen Gewölbebau des westlichen und südlichen Jura, wie ihn uns die schönen Arbeiten von Thurmann und Gressly kennen gelernt haben, bedeutend ab.

1. Nehmen wir die geognostische Karte zur Hand, so sehen wir im äussersten Osten des Kantons Basel, östlich von Kienberg, die mächtigen Muschelkalkgräte unserer Wiesenbergkette über den Süsswasserkalk des anstossenden Plateaugebietes, beide mit übereinstimmendem Südfall, hinübergeschoben und in einem natürlichen Profil aufs Schönste dargestellt.

2. Ueberschreiten wir in unserer Wanderung von Osten nach Westen die Thalspalte von Kienberg, so setzen zwar die Gräte des Muschelkalkes mit demselben Südfall fort, erscheinen aber nicht mehr über das Plateau hinübergeschoben. Statt dessen begegnen wir zwischen diesem und dem Muschelkalk einem steil, fast senkrecht, *nordwärts* einfallenden Rogensteingrat, der von jenem nur durch ein schmales Thälchen mit Lias und Unteroolith, beide den Muschelkalk und Rogenstein unterteufend, getrennt ist. Wir müssen diesen, im Vergleich mit den folgenden Gliedern ganz anormal gestellten Rogensteingrat, die Heidegg, als ein beim Anprall des aufgerissenen Muschelkalkes der Wiesenbergkette aufgestülptes Randstück des Plateaus betrachten. Siehe Taf. I, Fig. 5.

3. Weiter westwärts, westlich von Oltingen, sehen wir in dem Siegberg den fortwährend südfallenden Muschelkalk der Wiesenbergkette wieder in regelmässiger Weise über die oberjurassischen und tertiären Schichten des Plateaus hinübergeschoben. Südlich hinter Oltingen schieben sich deutliche Bänke von Hauptrogenstein und Cornbrash zwischen Muschelkalk und Plateau ein, und bei

Zeglingen kommen sogar Spuren von Lias (und vielleicht auch von Keuper) unter dem Muschelkalk hervor. Taf. I, Fig. 6.

4. Westlich von Zeglingen begegnen wir, als Fortsetzung der Wiesenbergkette, der gleichfalls südfallenden Muschelkalkmasse des mächtigen, über 1000 Meter hohen, Wiesenberges, welcher unserer Kette den Namen gegeben hat. Zwischen den Muschelkalk, der den obern Drittheil des Wiesenberges bildet, und dem anstossenden merklich südfallenden Plateau von Rüneberg, schiebt sich eine ganze Reihenfolge von Formationen vom Lias oder Unteroolith bis zur Tertiärformation, und über dieser eine zweite Folge von Keuper, Lias und Unteroolith ein, die alle schliesslich von dem Muschelkalk überlagert werden, der auf seinem südfallenden Rücken wie gewohnt die südabwärts geglittenen höhern Formationen trägt. Es besteht hiemit der Nordabhang des Wiesenberges aus vier über einander gethürmten, viermal wiederholten Formationsreihen, wovon die unterste dem Plateau, die oberste der Wiesenbergkette angehört. Aus dieser vierfachen Ueberschiebung erklärt sich die ungewöhnliche Höhe, zu welcher der Muschelkalk im Wiesenberg ansteigt. Siehe Bd. II, Taf. IV, Fig. 2.

5. Gehen wir etwas weiter westwärts an demselben Abhang des Wiesenberges, so sehen wir bald die oben erwähnte, zwischen Plateau und Muschelkalk eingeschobene Serie von jurassischen und tertiären Schichten, insbesondere den Hauptrogenstein, bei Häfelfingen als einen besondern Grat aus dem Körper des Wiesenberges an seinem Nordabhang heraustreten. Es ist diess der Grat, der die Homburger Schlossruine trägt. Die Schichten fallen wie immer südlich, darüber lagern die oberjurassischen und tertiären Schichten, und über diesen noch Keuper und Lias, welche dann direct von dem südfallenden Muschelkalk des Wiesenberges bedeckt sind. Also durchaus dieselbe Schich-

tenfolge, wie am Ostende des Wiesenberges, nur treten die einzelnen Formationen mit dem Hauptrogenstein deutlicher unter dem Muschelkalk hervor. Siehe Taf. I, Fig. 8.

Während in der Regel Veränderungen in dem Schichtenbau einer Kette aus leicht begreiflichen Gründen erst in den folgenden, durch Thalspalten von den vorhergehenden abgetrennten Gliedern auftreten, sehen wir hier ausnahmsweise an einem und demselben Grate eine sehr merkliche, wenn auch nicht qualitative, doch quantitative Modification der Schichtenstellung auftreten.

6. Der gleichfalls südlich fallende Rogensteingrat des Hasenhubels, westlich von Buckten, bildet die Fortsetzung des Homburgergrates, und ist in ganz gleicher Weise zwischen dem Plateau und dem südfallenden Muschelkalk des Waltenberges, der Fortsetzung der Wiesenbergkette, eingeklemmt. Von diesem ausgezeichneten Grate habe ich der ganzen Rogensteinlinie den Namen gegeben. Siehe Taf. II, Fig. 5.

7. Das nächstfolgende Glied dieser Rogensteinlinie, der Sagenwald, westlich Diegten, verhält sich ganz wie die vorhergehenden. Darüber lagert in gleicher Weise der Muschelkalk der Wiesenbergkette, die Hohe Stelle. Siehe Taf. II, Fig. 4. Diese beiden Gräte habe ich schon früher näher beschrieben.

8. Ueberspringen wir die Thalspalte von Benwyl, so sehen wir den Muschelkalk des Dielenberges (Wiesenbergkette), bloss von Lias und Keuper unterteuft, über den tertiären Conglomeraten des Plateaus, alles mit gleichmässigem Südfall, gelagert, während hier der Hauptrogenstein der Hasenhubelkette zu fehlen scheint. Siehe Taf. I, Fig. 2.

9. So wie wir aber die nächste Thalspalte bei Niederdorf überschritten haben, begegnen wir in dem Grütsch abermals einer ansehnlichen Rogensteinmasse, die aber nicht mehr unter dem Muschelkalk der Wiesenbergkette (dem

Tittertergrat) eingeklemmt, sondern von demselben entfernt ziemlich weit nordwärts sammt den darunter liegenden Schichten des Unteroolithes, Lias und Keupers, über die tertiären Conglomerate des Plateaus hinübergeschoben erscheint. Es ist diess augenscheinlich die westliche Fortsetzung unserer Hasenhubellinie. Unter dem Muschelkalk selbst erscheinen bloss noch Lias und Keuper eingeklemmt. Der Rogenstein hat sich westwärts gegen das benachbarte Thälchen, südlich von Titterten, gesenkt. Ein Südfall der Schichten ist hier nicht zu bemerken. Unteroolith und Lias erscheinen auf diesen Höhen in ansehnlicher Erstreckung entblösst. Siehe Taf. II, Fig. 3.

Als westliche Fortsetzung dieser Rogensteinmasse erscheint jenseits des genannten Thälchens, östlich von Reigoldswyl, ein ziemlich steil südlich fallender Rogensteingrat, der augenscheinlich gegen die benachbarte Thalspalte hinuntergerutscht ist und auf einer etwas isolirten, fast vertical stehenden Rogensteinplatte die Ruinen des Reifensteiner Schlosses trägt. Unten in der Thalspalte kommt der Unteroolith hervor. Die südliche Lippe derselben besteht gleichfalls aus Hauptrogenstein, der hier wieder ziemlich nahe an den Muschelkalk der Wiesenbergkette anstösst.

10. Westlich von Reigoldswyl, unweit vom Röthler, finden wir eine gleichfalls isolirte, vom Muschelkalk der Wiesenbergkette (Gillenfluh) ziemlich entfernte Rogensteinsteinmasse, die offenbar die Fortsetzung der beiden vorigen bildet und gleichfalls südlich abwärts gegen die breite Thalspalte hinuntergerutscht ist, wodurch der auf der Höhe mit dem Lias auf dem Korallenkalk des Plateaus stehen gebliebene Unteroolith auf eine ziemliche Strecke entblösst wurde und für sich ansehnliche Höhen bildet.

Nro. 9 und 10 erscheinen hiemit, zu beiden Seiten des Reigoldswylerthales, als analog gestellte mit Unteroolith, Lias und Keuper über das südfallende Plateau hinüberge-

schobene Rogensteinmassen, die aber später wieder theilweise südwärts gegen die Erhebungsspalte der Wiesenbergkette sich gesenkt haben. Siehe Taf. I, Fig. 7.

Auch hier noch tritt Keuper, und wahrscheinlich auch Lias unter dem Muschelkalk dieser Kette hervor.

11. Als directe Fortsetzung der genannten isolirten Rogensteinmassen östlich und westlich von Reigoldswyl, welche der Hasenhubellinie angehören, erscheinen östlich und westlich von Bretzwyl zwei mächtige Rogensteingräte, die aber nun deutlichen *Nordfall* der Schichten zeigen und sich hier bereits als die der Südflanke der Wiesenbergkette entsprechende *Nordflanke* darstellen. Merkwürdiger Weise erscheinen aber diese beiden nordfallenden Rogensteingräte mit den darunter folgenden Schichten des Unteroolithes, Lias und Keupers zu beiden Seiten der Thalspalte bei Bretzwyl noch über den südfallenden, dem Plateau entsprechenden Korallenkalk hinübergeschoben, in der Art, die wir bei den vorhergehenden östlichen Gliedern dieser Rogensteinlinie kennen gelernt haben. Entfernen wir uns aber ostwärts und westwärts von der genannten Thalspalte, so verschwindet bald der hier unter dem Keuper hervortretende Korallenkalk und es scheint dann der Keuper direct auf dem Muschelkalk zu liegen.

12. In der That, gehen wir von Bretzwyl nach Nunningen, so sehen wir unten im Thale, nun auch zur Rechten der Strasse, die nordfallenden Schichten des Muschelkalkes unter dem Keuper hervortreten, der auf seinem Rücken den schon vorhin erwähnten nordfallenden mächtigen Rogensteingrat im Westen von Bretzwyl trägt. Die Südflanke der Wiesenbergkette setzt auch hier in der bisherigen regelmässigen Weise fort, nur mit dem Unterschied, dass der Muschelkalk sich stark in den Thalgrund hinuntersenkt und westlich von Meltingen ganz und für immer verschwindet.

Von hier an setzt die Wiesenbergkette mit regelmässig entwickelter *Nord- und Südflanke* in *zwei* mächtigen Rogensteinlinien und *zwei* nach aussen daran angelehnten Korallenkalklinien als ein bis zum Keuper aufgerissenes Gewölbe mit demselben regelmässigen Schichtenbau, der die übrigen Ketten des Jura kennzeichnet, noch weit westwärts durch den Solothurner und Berner Jura fort.

Im Aargauer und Basler Jura *fehlt* also die Nordflanke der Wiesenbergkette, und erscheint die bis zum untern Muschelkalk aufgerissene Südflanke mit gleichmässigem Südfall über das angrenzende Plateau hinübergeschoben. Dagegen schiebt sich schon im äussersten Osten des Kantons Basel, bei Oltingen, eine neue Formationsserie, insbesondere durch den Hauptrogenstein repräsentirt, zwischen Plateau und Muschelkalk, gleichfalls südfallend, ein. Diese neue Rogensteinlinie, die ich Hasenhubelkette genannt habe, tritt allmählig, wenn wir sie weiter nach Westen verfolgen, unter dem Muschelkalk hervor und erscheint immer mehr nordwärts über das Plateau hinübergeschoben und vom Muschelkalk entfernt, bis sie endlich in den Umgebungen von Bretzwyl deutlichen Nordfall annimmt und in ihrer weitern Fortsetzung als die regelmässig gestellte Nordflanke der Wiesenbergkette auftritt, womit gleichzeitig die Ueberschiebungen über die jüngern dem Plateau entsprechenden Formationen aufhören.[1])

Die im Süden des Basler Plateaus auftretende *Hasenhubellinie* ist also nichts anderes als die *anormal gestellte Nordflanke der Wiesenbergkette*, unter deren Südflanke jene eingeschoben erscheint.

[1]) Doch kommt noch bei Oberkilch, westlich von Nunningen, eine bedeutende Korallenkalkmasse am Südfusse der Nordflanke neben dem Keuper hervor, die man mit dem Korallenkalk in der Thalspalte von Bretzwyl in Beziehung bringen könnte. Doch bedarf diese Stelle noch genauerer Untersuchung.

Ausser den aufgeführten Gliedern der Hasenhubellinie begegnen wir noch einigen andern noch weiter nordwärts über das Plateau hinübergeschobenen. Rogensteinmassen, die nicht in jene Linie eingereiht werden können, sondern unter sich die Glieder einer noch *nördlichern* Kette bilden.

1. Zu diesen gehört die vollständig isolirte Rogensteinpyramide der Kastelenfluh bei Arboltswyl, östlich vom Reigoldswylerthal, welche mit Unteroolith, Lias und Keuper auf dem Korallenkalk des Plateaus lagert, wie ich das bereits in meinen frühern Mittheilungen (Bd. II, S. 348) näher beschrieben habe. Siehe Taf. II, Fig. 2.

2. Als westliche Fortsetzung dieser isolirten Rogensteinmasse, jenseits des Reigoldswylerthales, erscheint der gleichfalls über den Korallenkalk des angrenzenden Plateaus bei Lupsingen und Seewen hinübergeschobene, südfallende Rogensteingrat des mächtigen Holzenberges, an dessen südlichen Abhang mehrere ansehnliche Gräte von Oxford- und Korallenkalk sich anlagern, die auf ihrem gleichfalls südfallenden Rücken die bereits oben erwähnten, der Hasenhubellinie angehörenden, bedeutenden Massen von Unteroolith und Hauptrogenstein tragen. Trümmer von Unteroolith finden sich auch westlich auf den benachbarten noch bedeutend höhern Gräten von Korallenkalk.

Wir haben also hier eine doppelte Ueberschiebung vor uns, einmal die der Holzenbergkette (wie ich diese nördlichere Kette nenne) über das eigentliche Plateau, und dann die der Hasenhubelkette über die Holzenbergkette.

3. Uebersprungen wir die Thalspalte von Seewen, so sehen wir als westliche Fortsetzung des südfallenden Rogensteingrates des Holzenberges statt eines *zwei* Rogensteingräte auftreten, einen nördlichen nordfallenden und einen südlichen südfallenden, welche als ein aufgebrochenes Gewölbe mit Liascombe erscheinen. Eine Ueberschiebung der nördlichen Flanke über das Plateau findet hier

nicht mehr statt. An den Rogenstein lagern sich zu beiden Seiten in regelmässiger Weise zwei Korallenkalkflanken an, eine nördliche, die sich nach dem Seeboden bei Seewen hinuntersenkt, und eine südliche, die in Folge kleiner Verwerfungen sich in mehrern Parallelgräten südwärts längs der Thalspalte von Seewen bis Bretzwyl verfolgen lässt und hier den Keuper und Lias des westlich anstossenden Rogensteingrates der Hasenhubellinie oder Nordflanke der Wiesenbergkette trägt. Ganz analoge Lagerungsverhältnisse zeigt auch die andere, östliche Seite der Thalspalte bei Bretzwyl. Siehe Taf. II, Fig. 1.

Die Südflanke dieser kleinen Kette setzt dann noch weiter gegen Westen in einen hohen Rogensteingrat fort, der zu beiden Seiten von Korallenkalkgräten umgeben wird und noch weiter gegen Westen, in der Gegend von Himmelried, sich ganz unter dem Korallenkalk verbirgt. Am Laufenthal bricht die Kette ab.

Fassen wir die bisher betrachteten *Veränderungen im Schichtenbau der nördlichen Vorketten des Basler Jura*, insbesondere der Wiesenberg-Montterriblekette, im vergleichenden Ueberblick zusammen, so tritt die bereits in Bd. II, S. 380 von mir hervorgehobene *Abhängigkeit* derselben vom *Massiv des Schwarzwaldes*, das im Osten des Kantons Basel weit nach Süden vordringt, im Westen aber sich nach Norden zurückzieht, in ein noch helleres Licht: daher der starke Anprall und die starken Ueberschiebungen der Juraketten im Osten, daher die breitere und regelmässige Entfaltung dieser Ketten im Westen, wo das breite Rheinthal kein Hinderniss in den Weg legte. Ein Blick auf die geologische Karte zeigt diese Abhängigkeit deutlicher, als alle Beschreibung.

Erklärung der Durchschnitte.

Taf. II, Fig. I—VI.

Sechs Durchschnitte, von Nord nach Süd, im Rheinthal beginnend, durch das Plateaugebiet, und theilweise noch durch die Ketten des Jura setzend. Sie zeigen den Schichtenbau des Plateaugebietes und dessen Beziehungen zu den an- und übergeschobenen Vorketten des Jura. Sie sind in der relativen Stellung zu einander gezeichnet, die sie auf der Karte und in der Wirklichkeit unter sich einnehmen, so dass man die allmähligen Veränderungen des Schichtenbaues, einerseits gegen Süden, andrerseits gegen Osten verfolgen und vergleichen kann. Sie bilden gewissermassen eine in Verticaldurchschnitten gezeichnete geognostische Karte unseres Gebietes. Ziehen wir verticale Linien auf dieser Tafel, von oben nach unten, so liegen alle von derselben Linie getroffenen Punkte unter demselben Breitegrad.

I. Neue Welt-Bretzwyl.

Beginnt etwas östlich von der Neuen Welt (nächst der Birs), setzt über die Winterhalde (Hauptrogenstein) und das Gempenplateau (Korallenkalk), durchschneidet westlich von Seewen eine kleine, isolirte, regelrecht gebaute Vorkette, als deren unmittelbare östliche Fortsetzung der bereits anormal gestellte Holzenberg erscheint, läuft längs der Thalspalte von Seewen nach Bretzwyl (Oxford- und Korallenkalk), steigt hier an dem südlich einfallenden Muschelkalk und Rogenstein [1]) der Montterrible-Wiesenberg-Kette hinauf und stösst beim Ullmet auf eine kleine, wohlgebildete Zwischenkette, ehe er zur folgenden Hauptkette, der des Passwanges, übergeht.

---

[1]) Statt Hauptrogenstein wurde jeweilen der Kürze halber nur Rogenstein gesetzt.

II. Pratteln-Titterten.

Beginnt bei Pratteln, wo in dem bekannten Steinbruch ein Stück Gryphitenkalk über den Abhang des Keupers nordwärts hinuntergeglitten ist, geht über den Rogensteingrat und Korallenkalk des Schauenburger Schlosses, über die an Discoideen (Cornbrash) so reichen Hochfelder von Munien, über Nuglar und Pantaleon auf der zum Gempenplateau gehörenden Rogensteinterrasse, über Lupsingen und Zyfen, wo eine reiche Fundstätte für Cornbrashversteinerungen sich vorfindet, steigt von Zyfen abermals an über Hauptrogenstein und Oxfordkalk, in denen gegenwärtig eine Actiengesellschaft nach Steinkohlen (!) sucht, und über Korallenkalk nach Arboltswyl hinauf, wo die Rogensteinmasse der Castelenfluh mit Lias und Keuper nordwärts über das Plateau hinübergeschoben erscheint. Bei Titterten durchsetzt der Durchschnitt die südliche Fortsetzung jenes über dem Korallenkalk des Plateaus gelagerten Keupers und Lias und steigt dann den unmittelbar darüber liegenden südlich fallenden Muschelkalk und Rogenstein der Monterriblekette hinan bis zum Korallenkalk des Kellenköpfli, mit dem bereits die Nordflanke der Passwangkette beginnt.

Die Fortsetzungen dieser und der folgenden Durchschnitte durch die südlichen Ketten finden sich bereits auf der vorhergehenden Tafel.

III. Giebenach-Oberdorf.

Beginnt mit dem tiefern Plateau von Muschelkalk und Keuper bei Giebenach, setzt über die mächtigen Hochplatten des Elbisbergs und Siegmund bei Liestal (Hauptrogenstein), über Seltisberg, reich an Cornbrashversteinerungen, den Blomd (Korallenkalk) mit der südöstlich anstossenden Rogensteinterrasse, welche die Engelsburg und den Falkenrain trägt, über den Wildenstein (Rogenstein und Corn-

brash), das Grütsch, wo gleichfalls, wie bei Arboltswyl, eine mächtige Rogensteinmasse mit Unteroolith, Lias und Keuper über die jüngsten Plateauschichten hinübergeschoben erscheint, und steigt dann, wie der vorige Durchschnitt, den südlich fallenden Muschelkalk der hier übergeschobenen Montterriblekette hinan.

IV. Rheinfelden-Diegten.

Zeigt im Norden ähnliche Verhältnisse, wie der vorige, übersteigt zuerst das niedrige, mit Diluvium bedeckte Muschelkalkplateau bei Olsberg und die mächtigen Rogensteinhöhen des Domberges und Limberges, läuft dann längs der mit miocenen Tertiärgeröllen bedeckten langen Zunzger Hardt, und steigt westlich Diegten den über das Plateau mit Lias und Keuper nordwärts hinübergeschobenen mächtigen Rogensteingrat des Sagenwaldes (Vorkette) und den darüber angelagerten Muschelkalk der Hohen Stelle (Wiesenberg-Montterriblekette) hinan. Darüber folgt dann der Rogenstein des Rehages.

V. Möhlin-Känerkinden.

Zeigt analoge Verhältnisse, wie der Durchschnitt VIII auf Tafel I, nur ist der Oehnsberg (Hauptrogenstein) nicht so weit vom Muschelkalkplateau hinuntergeglitten, wie der Sonnenberg. Bemerkenswerth ist die hohe, mächtige Rogensteinplatte, welche am östlichen Absturz die Rickenbacherfluh, am südlichen und westlichen die wohlbekannte Sissacherfluh trägt, dann das Plateau von Wittisburg mit den ausgezeichneten miocen-tertiären marinen Muschelconglomeraten und sanfter südlicher Abdachung bis Känerkinden, wo der Rogenstein und Unteroolith) des Hasenhübels (Vorkette) über die Tertiärconglomerate des Plateaus hinübergeschoben erscheint. Südlich über dem Hasenhübel lagert sich wieder der Muschelkalk des Waltenberges (Wie-

senberg-Montterriblekette), Alles mit Südfall, an. Hierauf folgt der Rogensteingrat der Kallenfluh.

VI. Mumpf-Oltingen.

Hier steigt im Norden der Muschelkalk (Rigiberg) und der Keuper des Plateaus (Schlegel) bereits zu beträchtlicher Höhe (gegen 600 Meter) an. Dann folgt auf die schmale Rogensteinplatte des Wischberges das grosse, sanft südlich fallende Rogensteinplateau von Wenslingen, im Süden von Oxfordkalken und stellweise von marinen und lacustrischen Tertiärschichten bedeckt, und noch weiter südlich von den mächtigen gleichfalls südlich einfallenden Muschelkalkgräten der Wiesenbergkette überlagert. Bei Hemmiken liegen die ansehnlichen Steinbrüche von grünlichem Keupersandstein mit Calamiten und andern Pflanzenresten, bei Wenslingen die reichen Fundstätten des Cornbrash.

Auch in diesen sechs Durchschnitten sind die merkwürdigen, anormalen Ueberschiebungen der Vorketten, insbesondere der stark zerstückelten und verworfenen Glieder der Hasenhübel-Sagenwaldkette, über den Südrand des Plateaugebietes gut ersichtlich.

Abkürzungen.

T = Tertiär (Mittel-Tertiär). K = Korallenkalk. U K = Unterer Korallenkalk (Oxfordkalk). Br = Bradfordkalk (Cornbrash). H R = Hauptrogenstein. U R = Unterer Eisenrogenstein. L = Lias. Kp = Keuper. Mk = Muschelkalk. V = Vorkette (Hasenhübelkette). M = Montterrible-Wiesenbergkette. P = Passwangkette. H = Hauensteinkette. W = Weissensteinkette.

MATHEMATIK.

Zur Theorie des Prismoides.

Von Hermann Kinkelin.

I.

Denkt man sich im Raum irgend ein System von stetig auf einander folgenden Geraden, von denen die letzte sich wieder an die erste anschliesst, so umhüllen dieselben einen unvollkommen begrenzten Raum. Scheidet man diesen Raum durch zwei unter sich parallele Ebenen, so dass jede Gerade des Systems getroffen wird, so wird von jenem ein Körper abgeschnitten, den man *Prismoid* oder *Obelisk* genannt hat. Die beiden parallelen Schnittebenen heissen die *Grundflächen* und die von dem System der Geraden eingenommene Fläche (eine in sich selbst zurückkehrende Regelfläche) die *Seitenfläche*. Diese Seitenfläche ist im Allgemeinen krumm, kann aber im Besondern aus Ebenenstücken bestehen. Man darf indessen auch umgekehrt sagen, dass die Seitenfläche im Allgemeinen aus Ebenenstücken bestehe, welche im Besondern unendlich klein werden und eine krumme Fläche bilden können. Von diesem Begriff

werden wir im Folgenden ausgehen und die Grundflächen demnach ansehen als beliebige geradlinige Vielecke mit bezüglich parallelen Seiten, und die Seitenfläche als bestehend aus auf einander folgenden Trapezen, welche die parallelen Seiten der Grundflächen unmittelbar verbinden. Besondere Formen des Prismoides sind unter andern: Pyramide und Kegel, Prisma und Zylinder, die abgestutzte Pyramide, das einschalige Hyperboloid, das schief abgeschnittene dreiseitige Prisma, das Zelt, das Tetraëder u. s. w. Ueberhaupt ist das Prismoid eine der allgemeinsten Körperformen und gewährt theoretisches und praktisches Interesse, letzteres um so mehr, als sich dessen Inhalt durch einen einfachen Ausdruck angeben lässt, den man mit den allerelementarsten Hülfsmitteln finden kann. Die nachstehenden Eigenschaften scheinen noch keine Besprechung gefunden zu haben.

Sie betreffen die *Grössenvergleichung paralleler ebener Schnitte durch das Prismoid.* Ich denke mir drei äquidistante ebene Schnitte durch dasselbe, von denen die zwei äussersten die Grundflächen seien, der mittlere der *Mittelschnitt* genannt werden soll. Man bezeichne die Inhalte dieser drei Flächen bezüglich mit G, g, m und den Abstand von G und g, welcher die *Höhe* genannt wird, mit h, so dass m sowohl von G als von g um $\frac{1}{2}$ h entfernt ist. Die Seiten des Mittelschnittes sind die arithmetischen Mittel zu den parallelen Seiten der Grundflächen, und die Winkel am Mittelschnitt sind den Winkeln an den Grundflächen bezüglich gleich (Fig. 1). Die Grösse von m ist im Allgemeinen von G und g unabhängig, dagegen ist sie durch die Seiten und Winkel von G und g ausdrückbar. Nur in einigen besondern Fällen, wie z. B. beim Prisma, bei der vollständigen und der abgestutzten Pyramide lässt sich m direkt durch G und g ausdrücken. Dagegen können wir jeden andern mit diesen dreien parallelen Schnitt, dessen Inhalt γ sein

möge, durch G, g, m und seine Abstände von diesen Flächen ausdrücken, wie ich nun zeigen will

II.

Betrachten wir zunächst das ebene Trapez ABGH (Fig. 1); JK sei dessen Mittellinie, d. h. die Gerade, welche die Mitten der nicht parallelen Seiten AH und BG verbindet, QP irgend eine Parallele zu JK. Der Abstand der Grundlinien AB und GH von einander sei ϑ, der Abstand von AB und QP sei ϑ_1, und der von QP und GH sei ϑ_2. Man ziehe die Gerade HRST parallel zu BG und setze die Inhalte

$$ABGH = T,\ JKGH = T',\ GHQP = t,\ BGHT = p,$$

so wird

$$KSGH = \frac{p}{2},\ GHRP = \frac{p\vartheta_2}{\vartheta}.$$

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke ATH, JSH, QRH folgt sogleich, dass

$$(T - p) : (t - \frac{p\vartheta_2}{\vartheta}) = \vartheta^2 : \vartheta_2^2$$

$$(T' - \frac{p}{2}) : (t - \frac{p\vartheta_2}{\vartheta}) = \vartheta^2 : 4\vartheta_2^2.$$

Eliminirt man hieraus die Grösse p, so erhält man eine Gleichung, aus der sich t leicht bestimmen lässt, nemlich

$$t = \frac{\vartheta_2(\vartheta_1 - \vartheta_1)}{\vartheta^2} T + \frac{4\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta^2} T'; \qquad (1)$$

ersetzt man hierin ϑ_2 durch $\vartheta - \vartheta_1$, so wird

$$t = T - (3T - 4T')\frac{\vartheta_1}{\vartheta} + (2T - 4T')\frac{\vartheta_1^2}{\vartheta^2},$$

woraus man sieht, dass t, d. h. der Inhalt des Trapezes GHQP eine lineare Funktion der Trapeze ABGH und JKGH, und eine quadratische Funktion des Abstandes ϑ_1 seiner Grundlinie QP von AB ist.

Dieses festgestellt, denken wir uns ein Prismoid, dessen Grundfläche G auf der Zeichnungsebene aufliegt, und projiziren dasselbe senkrecht auf diese, so sind die Pro-

jektionen aller mit G parallelen Schnitte den Schnitten selbst gleich. Es sei ABCDEFGH eine solche Projection eines vierseitigen Prismoids (Fig. 1), und die Inhalte seien

$$ABCD = G,\ EFGH = g,\ JKLM = m,\ NOPQ = \gamma;$$

ferner seien die Abstände von G und g, von G und ϑ, von g und ϑ bezüglich gleich h, η, η'. Alsdann ist nach (1)

$$GHPQ = \frac{(\vartheta_2-\vartheta_1)\vartheta_2}{\vartheta^2} \cdot ABGH + \frac{4\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta^2} \cdot JKGH$$

oder, da ϑ, ϑ_1, ϑ_2 bezüglich mit h, η, η' proportional sind

$$GHPQ = \frac{(\eta'-\eta)\eta'}{h^2} \cdot ABGH + \frac{4\eta\eta'}{h^2} \cdot JKGH. \quad (2)$$

Aehnliche Relationen gelten auf den Flächen BCFG, CDEF, ADEH. Es ist aber

$$\gamma - g = GHPQ + QNEH - ONEF + POFG$$
$$G - g = ABGH + ADEH - CDEF + BCFG$$
$$m - g = JKGH + JMEH - LMEF + KLFG$$

Durch entsprechende Verbindung der Relation (2) mit ihren Zugeordneten erhält man daher sofort

$$\gamma - g = \frac{(\eta'-\eta)\eta'}{h^2}(G-g) + \frac{4\eta\eta'}{h^2}(m-g)$$

oder

$$\gamma h^2 = G(\eta'^2 - \eta\eta') + g(\eta^2 - \eta\eta') + 4m\eta\eta' \quad (3)$$

oder auch, weil $\eta' = h - \eta$,

$$\gamma = G - (3G+g-4m)\frac{\eta}{h} + (2G+2g-4m)\frac{\eta^2}{h^2},$$

welche Bestimmung offenbar auch für jedes andere Prismoid gilt.

Am Prismoid ist der Inhalt einer den Grundflächen parallelen Schnittfläche eine lineare Funktion der Grundflächen und des Mittelschnittes, und eine quadratische Funktion ihres Abstandes von einer Grundfläche.

III.

Würde man in einer Ebene die Höhen η als Abszissen und die Inhalte γ der Schnittflächen als Ordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auftragen, so erhielte man

als Ort der Endpunkte der letztern eine *Parabel*, deren Axe mit der Ordinatenaxe parallel ist. Diese Parabel kann die Abszissenaxe entweder gar nicht treffen oder in einem Punkt berühren oder in zwei Punkten schneiden. Ersteres findet statt, wenn keine Schnittfläche null ist, wie etwa beim einschaligen Hyperboloid. Das Zweite findet statt, wenn nur eine Schnittfläche null ist, wie bei der Pyramide. Das Dritte endlich tritt ein, wenn zwei Schnittflächen null sind, wie dies beim Tetraëder der Fall ist, wenn die Schnitte parallel mit zwei einander gegenüber liegenden Kanten geführt werden; in diesem Fall sind die Schnittflächen, welche zwischen den beiden verschwindenden Schnittflächen liegen, positiv, wenn die ausserhalb liegenden negativ angenommen werden, oder umgekehrt. Indessen will ich hier nicht weiter auf die Untersnchung solcher negativen Flächen eintreten, da sie ohnehin keinen Schwierigkeiten unterliegt.

Der Rauminhalt des Prismoides zwischen den Grundflächen G und g kann durch verschiedene Methoden gefunden werden. Derselbe wird z. B. auch durch die Fläche angegeben, welche von den zwischen G und g liegenden Ordinaten der eben besprochenen Parabel bedeckt wird. Sehr elegant ist die Ableitung von Hrn. Prof. *Steiner*, der das Prismoid von irgend einem Punkt im Mittelschnitt, als Spitze, aus in Pyramiden zerlegt. — Multiplizirt man den zuletzt angegebenen Werth von γ mit $d\eta$ und integrirt zwischen den Grenzen o und h, so kommt leicht

$$J = \tfrac{1}{6}h\,(G + g + 4m),$$

wie bekannt. Soll der Inhalt, statt durch m, durch irgend einen beliebigen Schnitt γ, der von G, g bezüglich um η, η^1 entfernt ist, ausgedrückt werden, so ist aus (3)

$$4m = G + g + 2\gamma + \frac{\eta^1}{\eta}(\gamma - G) + \frac{\eta}{\eta^1}(\gamma - g),$$

welches für J den Ausdruck gibt

$$J = \tfrac{1}{6}h\left[2(G+g+\gamma) + \frac{\eta^1}{\eta}(\gamma - G) + \frac{\eta}{\eta^1}(\gamma - g)\right] \quad (4).$$

IV.

An das Vorhergehende lassen sich verschiedene weitere Betrachtungen anknüpfen, von denen ich einige hervorheben will, da sie zu bemerkenswerthen Resultaten führen. Untersuchen wir zunächst, in welcher Beziehung zwei Schnitte zu einander stehen, die in bezüglich gleichen Abständen von den Grundflächen geführt sind.

Die beiden Schnitte seien γ und γ^1, ihre Abstände von den Grundflächen seien η und η^1, so folgt aus (3)

$$\gamma h^2 = G(\eta'^2 - \eta\eta^1) + g(\eta^2 - \eta\eta^1) + 4m\eta\eta^1$$
$$\gamma^1 h^2 = G(\eta^2 - \eta\eta^1) + g(\eta'^2 - \eta\eta^1) + 4m\eta\eta^1$$

woraus man durch Subtraktion unter Berücksichtigung, dass $h = \eta + \eta^1$, erhält

$$\gamma - \gamma^1 = \frac{\eta^1 - \eta}{h}(G - g) \qquad (5)$$

d. h. *die Differenz zweier von den Grundflächen bezüglich gleich weit abstehender Schnitte verhält sich zur Differenz der Grundflächen, wie ihre Entfernung zur ganzen Höhe.* Sind z. B. die Grundflächen gleich gross, so sind es auch die gleich weit von ihnen abstehenden Schnittflächen, was übrigens aus der Natur der Parabel sogleich hervorgeht.

Theilen die beiden soeben besprochenen Schnitte die Höhe h des Prismoids in 3 gleiche Theile (Fig. 2), so ist $\eta = \frac{2}{3}h$, $\eta^1 = \frac{1}{3}h$, also

$$\gamma^1 - \gamma = \frac{1}{3}(G - g),$$

und die Inhaltsformel (4) geht über in

$$J = \frac{1}{4}h(G + 3\gamma). \qquad (6)$$

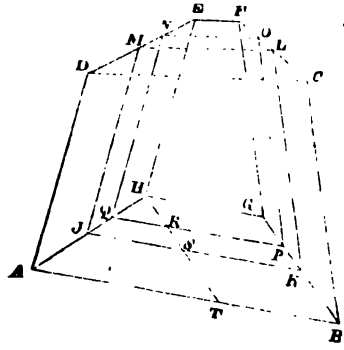
Dieser letzte Ausdruck ist dadurch merkwürdig, dass man, um vermittelst desselben den Inhalt des Prismoids anzugeben, nur *zwei* parallele Schnitte und die Höhe zu kennen braucht, nemlich die untere Grundfläche G und den obern *Drittelschnitt* γ, oder die obere Grundfläche g und den untern Drittelschnitt γ^1. Insofern $G + 3\gamma$ als Summe

von vier Grössen aufgefasst wird, kann man die beiden letzten Gleichungen so aussprechen:

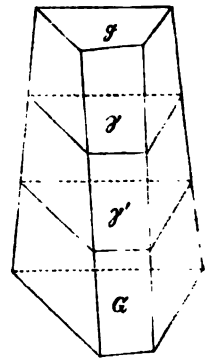
Der Unterschied der Drittelschnitte ist der dritte Theil vom Unterschied der Grundflächen.

Das Prismoid ist gleich gross mit einem Prisma von gleicher Höhe, dessen Grundfläche das arithmetische Mittel ist zwischen der untern Grundfläche und dem dreifachen obern Drittelschnitt des Prismoids.

Figur 1.



Figur 2.



Das Buch der drei Brüder.

Mitgetheilt durch Hermann Kinkelin.

Von der Schrift, welche mit den Worten beginnt: *„Verba filiorum Moysi filii Schir: Mammeti, Hameti et Hasǫn,“* befindet sich nach Chasles' Angabe (Geschichte der Geometrie) ein Manuscript auf der kaiserl. Bibliothek in Paris und ein zweites auf der hiesigen öffentlichen Bibliothek. Das Letztere, das dem 14. Jahrhundert anzugehören scheint, ist unter der Bezeichnung *„Liber trium fratrum“* mit mehreren andern interessanten Handschriften astronomischen, physikalischen und mathematischen Inhalts in einen Foliobband zusammengebunden. Derselbe kam durch testamentarische Verfügung von Jacob Henricpetri J. C. Equ. Aur. Com. Pal., Civ. Bas. († 21 Mart. 1641) als Geschenk im Jahr 1641 an die hiesige Anstalt.

Die drei Brüder erklären im Eingang, dass sie ein Buch über nicht allgemein bekannte Sätze der Flächen- und Rauminhaltsbestimmungen zu verfassen gedenken, und setzen daher eine vollständige Bekanntschaft mit den Elementen des Euklid voraus. Nach einer Einleitung, worin sie sich über die Dimensionen der Linien, Flächen und Körper und die Maasseinheiten verbreiten, gehen sie über zur Berechnung des Umfangs und Flächeninhalts des Kreises nach Archimedes, worauf der Satz folgt, dass

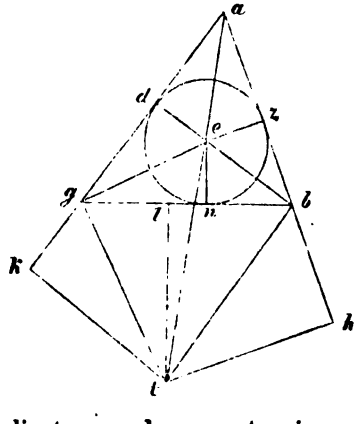
$$\sqrt{s\,(s-a)\,(s-b)\,(s-c)}$$

der Inhalt eines Dreiecks ist, dessen Seiten gleich a, b, c sind, und der halbe Umfang gleich s. Die zweite Abtheilung enthält die Berechnung des Oberflächen- und Rauminhalts des Kegels und der Kugel, die dritte Abtheilung Konstruktionen für die Dreitheilung des Winkels und für die Bestimmung zweier mittlern Proportionalen zwischen gegebenen Grössen und endlich eine Methode zur angenäherten Berechnung der Kubikwurzel aus Zahlen nach Gan-

zen, Minuten ($1/60$), Sekunden ($1/3600$) u. s. f. Obgleich die Schrift des Bemerkenswerthen Vieles bietet, so ist sie doch hauptsächlich und in besonderm Grad ausgezeichnet durch den Beweis des angeführten Satzes vom Dreieck, da dieser, wie Chasles zuerst bemerkt hat, ihr eigenthümlich und von dem bekannten des Hero unabhängig ist. Derselbe soll daher im Folgenden mitgetheilt werden, mit der einzigen Abänderung, dass ich die Schreibfehler verbessert und ausgelassene Stellen, wo sich solche vorfanden, ergänzt und in Klammern beigesetzt habe.

Volo ostendere quod, cum accipiatur superfluitas medietatis omnium laterum omnis trianguli super unumquodque laterum, tunc si multiplicatur una trium superfluitatum in aliam earum, deinde multiplicatur illud, (quod) aggregatur, in tertiam, protinus ea multiplicatur, quod aggregatur, in medietatem omnium laterum trianguli et illud, quod aggregatur, est æquale multiplicationi embadi figuræ in se.

Verbi gratia sit triangulum *abg*, dico ergo, quod quum accipiatur superfluitas medietatis linearum *ab*, *bg*, *ga* conjunctarum super unamquamque linearum *ab*, *bg*, *ga*, deinde multiplicetur superfluitas medietatis linearum trium aggregatarum super *ab* in superfluitatem medietatis earum super *bg*, protinus ea multiplicetur illud, quod aggregatur, in superfluitatem medietatis earum super *ga*, (deinde multiplicetur, quod aggregatur, in medietatem earum), deinde mul-



tiplicatio, quæ aggregatur, est æqualis ei quod fit ex multiplicatione embadi trianguli *abg* in se; quod sic probatur. Circumvolvam in triangulo *abg* majorem circulum qui cadit in eo, qui sit circulus *dzn*, et sit ejus centrum *e*, et protraham a centro lineas *ed*, *en*, *ez* ad puncta, super quæ tangunt circulum latera trianguli, et protraham lineam *ae*. Ostendam ergo, quod *da* est æqualis *az* et *zb* æqualis *bn* et *ng* æqualis *gd*. Quidem quum lineæ contingentes circulum occurrant super punctum unum, tunc ipsæ sunt æquales; propterea quod angulus *eda* est æqualis angulo *eza* et unusquisque eorum est rectus, et duæ lineæ *de*, *ea* sunt æquales duabus lineis *ze*, *ea*, ergo linea *da* est æqualis lineæ *az*, et per hujusmodi modum scitur, quod duæ lineæ *zb*, *bn* sunt æquales et quod duæ lineæ *ng*, *gd* sunt æquales. Et sciendum est ex eo, quod narravimus, quod unaquæque duarum linearum *da*, *az* est superfluitas medietatis linearum *ub*, *bg*, *ga* aggregatarum super lineam *bg*, et quod unaquæque duarum linearum *zb*, *bn* est superfluitas medietatis omnium laterum trianguli *abg* super lineam *ga*, et quod unaquœque duarum linearum *dg*, *gn* est superfluitas medietatis omnium laterum trianguli *abg* super lineam *ba*. Deinde elongabimus lineam *ae* usque ad *t* et elongabimus iterum lineam *ab* usque ad *h* et ponemus *ah* æqualem medietati omnium laterum trianguli *abg*, declaratur ergo ex eo, quod narravimus, quod linea *hb* est æqualis unicuique duarum linearum *dg*, *gn;* et elongabimus *ag* usque ad *k* et ponemus *ak* æqualem *ah*, ergo declaratur, quod linea *gk* est æqualis unicuique duarum linearum *zb*, *bn*. Et protraham ex puncto *h* lineam *ht* super angulum rectum lineæ *ah*, ergo manifestum est, quod linea *ht* est æqualis lineæ *kt*. Et accipiam ex linea *bg* æquale *bh*, quod sit *bl*, et protraham *tl*, ergo manifestum est quod ipsa est perpendicularis super lineam *bg*. Propterea quod nos protraximus duas lineas *bt*, *tg*, ergo manifestum est quod „angulus quadrati *bt* super quadratum *tg*

est æqualis angulo quadrati *bh* super quadratum *kg;* sed *kg* est æqualis *lg* et *bh* æqualis *bl*, ergo angulus quadrati *bl* super quadratum *lg*" [1]): propter illud ergo *tl* est perpendicularis super *bg* et *lt* æqualis lineæ *th*. (Anguli) *blt*, *bht* sunt recti, perinde sunt duo anguli *ltb*, *bth* æquales; et linea *hb* est continuata, secundum rectitudinem, (ergo duo anguli *lbh* et *zbn* sunt æquales duobus angulis) rectis, et duo anguli *lbh* et *lth* similiter sunt æquales duobus angulis rectis, ergo angulus *lth* est æqualis angulo *zbn*. Sed angulus *ebn* est medietas anguli *zbn*, et angulus *bth* est medietas anguli *lth*, ergo ipsi sunt æquales, et remanet ex triangulo *bth* angulus *tbh* æqualis angulo *ben* trianguli *ben*. Ergo triangulum *ebn* est simile triangulo *bth*, ergo proportio *en* ad *nb* est sicut proportio *hb* ad *ht*, ergo quadratum *ez* in *ht* est æquale quadrato *bz* in *hb*. Sed proportio quadrati *ez* ad quadratum *ez* in *ht* est sicut proportio *ez* ad *ht*, et proportio *ez* ad *ht* est sicut *az* ad *ha*, ergo proportio az ad *ah* est sicut proportio quadrati *ez* ad quadratum *ez* in *ht*, quod est æquale quadrato *zb* in *hb*. Ergo proportio quadrati *ez* ad quadratum *zb* in *hb* est sicut proportio *az* ad *ah*, ergo illud, quod fit ex multiplicatione quadrati *ez* in lineam *ah* est æquale ei quod fit ex multiplicatione quadrati *hb* in *bz* et, quod aggregatur, per lineam *az*. Atque lineæ *az*, *zb*, *bh* sunt superfluitates medietatis linearum trianguli aggregatarum *ab*, *bg*, *ga* (super lineas *bg*, *ag*, *ab*), et linea *ez* est medietas (diametri majoris circuli cadentis in triangulo et linea *ah* est medietas) linearum *ab*, *bg*, *ga* aggregatarum. Jam ergo manifestum est, quod multiplicatio superfluitatum medietatis omnium laterum trianguli super unumquodque laterum ejus, unius earum in aliam et, quod aggregatur, in tertiam est æqualis ei quod fit ex multiplicatione medietatis

---

[1]) Diese Stelle ist nicht klar. Es ist wohl damit gemeint, dass $bt^2 - tg^2 = bh^2 - kg^2 = bl^2 - lg^2$.

diametri majoris circuli cadentis in triangulo in se et ejus, quod aggregatur, in medietatem omnium laterum trianguli. Sed multiplicatio quadrati *ez* in *ah* est sicut multiplicatio *ah* in *ez* et, quod provenit, in *ez*, ergo multiplicatio *ah* in *ez* et, quod provenit, in *ez* est sicut multiplicatio *hb* in *bz* et, quod aggregatur, in *za;* (ergo multiplicatio *hb* in *bz* et, quod aggregatur, in *za)* et, quod provenit, in *ah* est æqualis multiplicationi *ze* in *ah* et, quod congregatur, in *ez* et totius, quod provenit, in *ah*. Sed multiplicatio *ez* in *ah* est embadum trianguli, ergo erunt tres quantitates: (embadum) trianguli, *ez* et *ha;* ergo multiplicatio trianguli in *ez* et ejus, quod congregatur, in *ah* est sicut multiplicatio *ah* in *ez* et, quod provenit, in triangulum. Sed multiplicatio *ah* in *ez* est triangulum, ergo multiplicatio trianguli in triangulum est æqualis multiplicationi *hb* in *bz* et ejus, quod provenit, in *za* et totius aggregati in *ah*, et illud est, quod demonstrare voluimus. In antecendente jam ostensum est, quod multiplicatio uniuscujusque linearum *az*, *zb*, *bh* in eo, quod aggregatur ex multiplicatione unius earum in alteram, deinde, quod aggregatur, in medietatem omnium laterum est æqualis ei, quod aggregatur ex multiplicatione embadi trianguli in se, et illud est, quod demonstrare voluimus.

CHEMIE.

Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff.

Von C. F. Schönbein.

Dass der von den Thieren eingeathmete Sauerstoff im Innern des Organismus Oxidationen veranlasse, darf als sicher festgestellte Thatsache gelten, wenn wir dermalen auch noch nicht wissen, wodurch jenes Element dort zur chemischen Thätigkeit angeregt wird. Was diesen letztern Punkt betrifft, so liegt jedoch meines Erachtens eine Reihe von Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxidationswirkungen gerade so zu Stande kommen, wie diejenigen, welche durch das gleiche O auch ausserhalb des Organismus auf so viele unorganischen und organischen Materien unter Mitwirkung des Wassers selbst bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden.

Wie schon in einer frühern Mittheilung bemerkt worden, sind einige der letzt erwähnten Oxidationen so, dass dabei freier ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxid gleichzeitig auftreten, wie diess bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphäri-

schen Luft geschieht; in zahlreichen andern Fällen kommt nur HO_2 zum Vorschein, wie z. B. bei der langsamen Oxidation vieler metallischen Substanzen, der Gerbsäuren, der Pyrogallussäure, Indigoküppe u. s. w.; noch viel häufiger sind aber diejenigen Oxidationsfälle, bei denen weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxid auftritt und welche desshalb zu beweisen scheinen, dass auch der neutrale Sauerstoff als solcher derartige Oxidationen zu bewerkstelligen vermöge.

Schon längst von der Ansicht ausgehend, dass allen diesen Oxidationen die Ueberführung von O in ⊕ und ⊖ vorausgehe, musste ich annehmen, dass auch der neutrale eingeathmete Sauerstoff eine solche Zustandsveränderung zu erleiden habe, bevor er die Fähigkeit erlangt, im thierischen Organismus oxidirende Wirkungen hervor zu bringen. Und da mir das Wasserstoffsuperoxid (HO + ⊕), welches meinen neuern Untersuchungen zufolge bei der langsamen Oxidation vielartigster Körper so häufig auftritt, allein schon als genügender Beweis für die dabei stattgefundene chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes gilt, so war es natürlich, dass ich dasselbe wie auch das Ozon im Thierblut aufzufinden mich bemühte; die zu diesem Behufe zahlreichst von mir angestellten Versuche, bei welchen ich selbstverständlich die empfindlichsten Reagentien und alle nur erdenklichen Vorsichtsmassregeln anwendete, liessen mich aber auch nicht die schwächsten Spuren von Ozon oder Wasserstoffsuperoxid in dem Blute entdecken.

Weit entfernt jedoch, diese verneinenden Ergebnisse als einen Widerspruch mit meiner Annahme zu betrachten, schrieb ich dieselben Nebenumständen zu, welche, wie das Auftreten des Ozons, so auch dasjenige des Wasserstoffsuperoxides verhindern, und eben diese Umstände sollen nun näher bezeichnet werden.

Schon bei meinen ersten Versuchen über das Verhal-

ten des Ozons zu den organischen Materien fand ich, dass es vom Blute gierigst aufgenommen werde, diess aber auch für sich allein das Eiweiss, der Blutfaserstoff und die Blutkörperchen thun, wodurch diese Substanzen in ihrem chemischen Bestande wesentlich verändert werden, wie diess meine eigenen wie auch die interessanten Versuche der Herren Hiss und Gorup dargethan haben.

Was das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zum gelösten Eiweiss betrifft, so können nach meinen Beobachtungen beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur lange neben einander bestehen, ohne irgendwie merklich auf einander zu wirken, wie daraus erhellt, dass ein Gemisch dieser Substanzen nach mehrmonatlichem Stehen immer noch HO_2 in sich nachweisen liess, wie auch sein Eiweissgehalt keine Veränderung zeigte.

Am geronnenen Blutfaserstoffe hat bekanntlich schon Thenard die merkwürdige Eigenschaft entdeckt, dass derselbe HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetze, ohne dabei selbst merklich oxidirt zu werden; ob aber dieses Fibrin, wie es im Blute der Thiere vorhanden ist, ein solches Vermögen besitze, lässt sich mit Sicherheit desshalb nicht behaupten, weil es meines Wissens bis jetzt noch Niemanden gelungen ist, dasselbe ausserhalb des Organismus im löslichen Zustande zu erhalten.

Frisch gelassenes und von seinem Faserstoff sorgfältigst befreites Blut besitzt nach meinen Beobachtungen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, damit vermischtes HO_2 in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie schon aus der lebhaften Gasentbindung hervorgeht, welche beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten unverweilt eintritt und eine starke Schaumbildung auf der Oberfläche des Gemisches verursacht. Wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung das hierbei sich entwickelnde Gas aufgefangen und näher geprüft, so verhält es sich in jeder

Beziehung wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hieraus erhellt, dass das entfaserte Blut nach Art des Platins HO_2 zerlege, d. h. in HO und O umsetze. Fügt man zu einer gegebenen Menge solchen Blutes verhältnissmässig wenig Wasserstoffsuperoxid, so lässt sich von Letzterm schon nach wenigen Sekunden auch nicht die geringste Spur mehr im Gemische nachweisen und wird die rückständige Flüssigkeit immer noch das Vermögen besitzen, weiteres HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas sofort zu zerlegen; wartet man ab, bis auch diese zweite Portion Wasserstoffsuperoxides zersetzt ist, was mit Hülfe des Jodkaliumkleisters und verdünnter Eisenvitriollösung jetzt so leicht sich ermitteln lässt, nun abermals HO_2 beimischend, so wird dasselbe ebenfalls in kurzer Zeit verschwunden sein. Indessen geht diess doch nicht so ins Unbestimmte fort: es wird das Zersetzungsvermögen des Blutes nach und nach schwächer und mit der Abnahme desselben hält auch das Hellerwerden der Flüssigkeit gleichen Schritt, so dass diese endlich völlig entfärbt erscheint und damit auch unfähig wird, weiteres Wasserstoffsuperoxid in noch merklicher Weise zu zerlegen, worüber bald noch nähere Angaben erfolgen werden.

Die organischen Hauptbestandtheile des entfaserten Blutes sind bekanntlich das Eiweiss und die Blutkörperchen, und da oben gemachten Angaben gemäss Ersteres gleichgültig gegen das Wasserstoffsuperoxid sich verhält, so darf wohl als gewiss angenommen werden, dass es die Blutkörperchen seien, welchen das erwähnte Zersetzungsvermögen zukomme, und zwar um so eher, als dieselben, auch wenn möglichst von Eiweiss befreit, selbst im getrockneten Zustand unter lebhafter Entbindung von O das Wasserstoffsuperoxid noch zerlegen.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt ferner, dass die Blutkörperchen während des durch sie verursachten Zersetzungsvorganges selbst zerstört werden, zu welchem

Schlusse nicht nur die vollständige Entfärbung und die mit derselben eintretende Unfähigkeit des entfaserten Blutes, HO_2 zu zerlegen, sondern auch noch die Thatsache berechtigt, dass die entfärbte Flüssigkeit die HO_2-haltige Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermag; welches Färbungsvermögen eine so charakteristische Eigenschaft der Blutkörperchen ist, dass dieselbe es möglich macht, daran selbst noch winzigste Mengen dieses organischen Gebildes zu erkennen. Wasser, durch entfasertes Blut nicht stärker gefärbt, als nöthig ist, um ihm einen für das Auge eben noch wahrnehmbaren Stich ins Röthliche zu ertheilen, vermag die HO_2-haltige Guajaktinctur in kurzer Zeit noch merklich zu bläuen, wesshalb ich auch die Letztere als das empfindlichste mir bekannte Reagens auf die Blutkörperchen den Physiologen und für gerichtliche Untersuchungen wiederholt empfehlen möchte.

Wie gross das Vermögen der Blutkörperchen ist, das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, kann man aus der Thatsache abnehmen, dass durch ein Gramm frischen entfaserten Ochsenblutes das aus fünf Grammen BaO_2 erhaltene und von 100 Grammen Wassers aufgenommene HO_2 im Laufe von 12—15 Minuten bei einer Temperatur von 7 ° vollständig zerstört wurde, ohne dass dadurch die rückständige Flüssigkeit das Vermögen, weiteres Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, schon völlig eingebüsst hätte oder alle die ursprünglich darin enthaltenen Blutkörperchen zerstört worden wären. Dass noch solche vorhanden waren, zeigte schon die noch etwas röthliche Färbung der Blutflüssigkeit, gieng aber auf das Bestimmteste daraus hervor, dass dieselbe immer noch deutlich die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermochte. Um die besagte Flüssigkeit gänzlich der Fähigkeit zu berauben, entweder das Wasserstoffsuperoxid zu zersetzen oder die HO_2-haltige Guajaklösung zu bläuen, musste ihr noch einmal die gleiche Menge

HO_2 beigemischt werden; es wird aber kaum nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass diese zweite Portion HO_2 zu ihrer vollständigen Zersetzung einer merklich längern Zeit bedurfte, als für die erste nöthig war. Wie man sieht, vermochten also im Ganzen die in einem Gramm entfaserten Ochsenblutes vorhandenen Blutkörperchen zwei volle Gramme reinen Wasserstoffsuperoxides zu zerlegen, eine Menge, die als sehr gross erscheinen muss, wenn man sie mit dem Gewichte der organischen Materie vergleicht, durch welche diese Zersetzung bewerkstelliget wurde.

Ich darf hier nicht unterlassen, noch der sehr beachtenswerthen Thatsache zu erwähnen, dass während der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf das entfaserte Blut allmählig eine weisse flockige Materie sich ausscheidet, welcher alle charakteristischen Eigenschaften eines Eiweisskörpers zukommen und die überdiess noch die Fähigkeit besitzt, in noch merklicher Weise das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, ohne dabei, äusserlich wenigstens, selbst verändert zu werden, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben könnte, dass die fragliche Materie dem geronnenen Blutfaserstoffe nahe verwandt wo nicht gleich sei und ihren Ursprung aus den durch HO_2 zerstörten Blutkörperchen genommen habe, Verhältnisse, deren genauere Ermittlung selbstverständlich den Physiologen überlassen werden muss. Der Anwesenheit dieser Substanz halber vermag daher auch das durch HO_2 völlig entfärbte Blut, obwohl etwas langsam, doch immer noch merklich das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, was jedoch diese Flüssigkeit nicht mehr thut, nachdem sie durch Filtration von der in Rede stehenden Materie getrennt worden. Ist aber das sonst klare Filtrat nicht vollkommen farblos, zeigt dasselbe z. B. auch nur den allerschwächsten Stich ins Bräunliche oder Gelbliche, so wird es noch weiteres HO_2 zerlegen und dabei sichtlich getrübt werden.

Beifügen muss ich noch, dass die fibrinähnliche Substanz das Vermögen, HO_2 zu zerlegen, allmählig verliert und so verändert wird, dass sie tagelang mit dieser Verbindung in Berührung stehen kann, ohne davon eine merkliche Menge zu zersetzen. In diesem Zustande verhält sie sich gegenüber dem Wasserstoffsuperoxid eben so unthätig als gelöstes oder geronnenes Eiweiss. Nach meinen Versuchen verliert übrigens auch der Blutfaserstoff allmählig sein Vermögen, HO_2 zu zerlegen.

Wenn nun in dem athmenden Blute, wo doch sicherlich ohne Unterbrechung Oxidationen stattfinden, vergleichbar denjenigen, welche so viele organischen und unorganischen Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser durch den atmosphärischen Sauerstoff erleiden, weder $\ominus$ noch an Wasser gebundenes $\oplus$ (HO_2) auch nicht einmal spurweise sich entdecken lässt, so werden die oben erwähnten Thatsachen die Abwesenheit dieser Substanzen leicht begreiflich machen. Eiweiss, Faserstoff und Blutkörperchen, jedes für sich allein mit $\ominus$ in Berührung gesetzt, nehmen letzteres mehr oder minder gierig auf, wesshalb es sich von selbst versteht, dass wenn meiner Annahme gemäss im Blute der neutrale Sauerstoff in $\oplus$ und $\ominus$ sich spaltet, dieses $\ominus$ unverweilt zu Oxidationszwecken verwendet wird und daher eben so schnell wieder verschwinden muss, als es aufgetreten, wesshalb auch im Blut unmöglich freies Ozon aufgefunden werden kann. Und was das gegensätzliche $\oplus$ betrifft, so muss auch es beinahe in dem gleichen Augenblicke, wo dasselbe mit dem Wasser des Blutes zu HO_2 sich verbindet, schon durch die alleinige Einwirkung der vorhandenen Blutkörperchen wieder zerlegt werden, und sollte auch der im Blute gelöste Faserstoff mit Bezug auf HO_2 ähnlich dem geronnenen Fibrin sich verhalten, so könnte derselbe ebenfalls einigen Theil an der Zersetzung des ohne Unterlass

sich bildenden Wasserstoffsuperoxides nehmen, wesshalb es eben so unmöglich ist, im Blute HO_2 nachzuweisen, als darin freies Ozon aufzufinden, wenn auch diese beiden Substanzen unaufhörlich aus dem eingeathmeten neutralen Sauerstoff hervorgehen.

Das Vermögen der Blutkörperchen, das Wasserstoffsuperoxid in so kräftiger Weise zu zerlegen, zusammen genommen mit der Thatsache, dass jene Körperchen dabei zerstört und in einen fibrinartigen Körper umgewandelt werden, verdient nach meinem Dafürhalten die volle Aufmerksamkeit der Physiologen, welche bekanntlich schon längst vermuthet haben, dass bei der Respiration die besagten Körperchen eine massgebende Rolle spielen, ohne dieselbe jedoch bis jetzt genauer bezeichnen zu können.

Berücksichtiget man ferner den Umstand, dass unter den bekannten thierischen Materien, ausser dem geronnenen Blutfaserstoff, es nur die Blutkörperchen sind, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen vermögen und neben dem Eiweiss eben diese beiden Substanzen (Faserstoff und Blutkörperchen) auch die organischen Hauptbestandtheile des Blutes bilden, so kann man kaum glauben, dass das erwähnte Zersetzungsvermögen nur eine Zufälligkeit sei und in keiner Beziehung stehe zu der physiologischen Rolle, welche die Blutkörperchen im Organismus zu spielen bestimmt sind.

Entstünde bei der Respiration im Blute kein Wasserstoffsuperoxid, so sieht man in der That nicht ein, wozu die Blutkörperchen das Vermögen besitzen sollten, jene Verbindung zu zerlegen; geht man aber mit mir von der durch so viele Analogien unterstützten Annahme aus, dass der neutrale Sauerstoff bei seinem Eintritt in das Blut in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt und in Folge hievon auch Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, so denke ich, lasse sich unschwer einsehen, zu welchem Behufe die Blutkörperchen

mit der Fähigkeit begabt sind, in so kräftiger Weise zerlegend auf HO_2 einzuwirken.

Da erfahrungsgemäss diese Sauerstoffverbindung wie gegen viele organischen Materien, so auch gegen das gelöste Eiweiss chemisch gleichgültig sich verhält, so müsste derjenige Theil des eingeathmeten O, welcher in ⊕ übergeführt wird und mit HO Wasserstoffsuperoxid bildet, nutzlos im Organismus vorhanden sein, wäre nicht eine Veranstaltung getroffen, durch welche dieses an Wasser gebundene ⊕ zur Erreichung chemisch-physiologischer Zwecke, d. h. zur Bewerkstelligung von Oxidationen sofort wieder brauchbar gemacht würde. Nach meinem Dafürhalten sind es nun eben die Blutkörperchen, welche, wo nicht ausschliesslich, doch vorzugsweise diese so wichtige Rolle zu spielen haben und zu einer solchen Verrichtung gerade durch ihr Vermögen, nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, allein befähiget werden.

Bei der theoretischen Wichtigkeit der vorliegenden Frage und der Ungewöhnlichkeit meiner Ansichten über die Hauptbestimmung der Blutkörperchen wird es mir schon gestattet sein müssen, diesen chemisch-physiologischen Gegenstand mit derjenigen Einlässlichkeit zu besprechen, welche das richtige Verständniss desselben durchaus erheischt; denn eher umständlich aber klar, als kurz und dunkel sein.

Aus obigen Angaben erhellt, dass die Blutkörperchen, indem sie das künstlich gebildete Wasserstoffsuperoxid zerlegen, selbst in ihrem chemischen Bestande verändert werden, was ohne Zweifel dadurch geschieht, dass dieselben einen Theil des Sauerstoffes jener Verbindung aufnehmen. Wenn nun aber erwähntermaassen das ⊕ von HO_2 keine oxidirende Wirkung auf das gelöste oder geronnene Eiweiss hervorbringt, so ist es auch wenig wahrscheinlich, dass dieses ⊕ als solches die Blutkörperchen zu oxidiren vermöge. Wodurch soll aber die Oxidation derselben be-

werkstelliget werden? Um diese Frage zu beantworten, muss ich auf die Erklärung zurückkommen, welche ich über die durch das metallische Platin bewirkte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und neutralen Sauerstoff schon vor einigen Jahren aufgestellt habe.

Bekanntlich geht nicht nur das freie, sondern auch das chemisch gebundene Ozon, wie es z. B. im Bleisuperoxid, Braunstein, in der Uebermangansäure u. s. w. enthalten ist, mit dem gelösten Guajakharze bereitwilligst eine tief blaue Verbindung ein, während das mit Wasser, Terpentinöl u. s. w. vergesellschaftete ⊕ gegen die gleiche Harzlösung vollkommen unthätig sich verhält und desshalb auch dieselbe nicht zu bläuen vermag. Führt man aber in die HO_2-haltige Guajaktinctur nur kleinste sauerstofffreie und desshalb unter Weingeist gehaltene Mengen Platinmohres ein, so bläut sich das farblose Gemisch ziemlich rasch auf das Allertiefste, gerade so, wie diese Wirkung durch das Bleisuperoxid, den Braunstein, die Uebermangansäure oder andere Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, hervorgebracht wird.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die feste Pyrogallussäure durch den freien ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte anfänglich zu tief gefärbten Materien, den sogenannten Huminsubstanzen oxidirt und bei längerer Einwirkung von ⊖ ganz und gar verbrannt wird, aus welchem Grunde auch die genannte Säure zu den empfindlichsten Reagentien auf Ozon gehört. Eben so erfahrungsgemäss ist, dass diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche die Guajaktinctur bläuen, auch die wässrige Lösung der Pyrogallussäure sofort bräunen.

Vom Wasserstoffsuperoxid habe ich nachgewiesen, dass in ihm die Pyrogallussäure sich lösen lässt, ohne dass Jenes auf diese sonst so leicht oxidirbare Substanz die geringste oxidirende Wirkung hervorbrächte, wie diess schon

die andauernde Farblosigkeit der Lösung beweist. Fügt man aber zu diesem Gemische nur geringe Mengen Platinmohres, so bräunt es sich merklich schnell gerade so, wie diess die reine wässrige Lösung der Pyrogallussäure thut, wenn man sie mit Ozon oder irgend einem Ozonid, z. B. Bleisuperoxid, Uebermangansäure u. s. w. zusammen bringt. Aus diesen Thatsachen glaube ich daher schliessen zu dürfen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides in ⊖ umgekehrt werde und Letzteres es sei, welches sowohl die Bläuung der Guajaktinctur als auch die Bräunung der gelösten Pyrogallussäure verursache.

Wenn nun aber das Platin die Fähigkeit besitzt, dem ⊕ des Wasserstoffsuperoxides die chemische Wirksamkeit des ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, d. h. dieses ⊕ in ⊖ umzukehren, so muss nothwendiger Weise dem genannten Metall auch das Vermögen zukommen, HO + ⊕ gerade so in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie diess meinen Versuchen gemäss das freie Ozon und die Ozonide, z. B. das Bleisuperoxid, die Uebermangansäure u. s. w. thun; denn da das mit dem Platin in Berührung tretende ⊕ eines Wasserstoffsuperoxidtheilchens in ⊖ umgekehrt wird, so muss Letzteres auch sofort mit dem ⊕ des nächst angrenzenden und vom Metall abgelegenen HO_2-Theilchens zu O sich ausgleichen, welches als solches nicht länger mit HO verbunden bleiben kann und seiner Gasförmigkeit halber aus der Flüssigkeit treten muss. Da das freie ⊖ mit dem Platin nicht unmittelbar sich zu verbinden vermag, so begreift sich leicht, dass das Metall, während es in der angegebenen Weise die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxides bewerkstelliget, keine Oxidation erleiden kann und somit stofflich unverändert bleiben muss.

Wie oben erwähnt, besitzen gleich dem Platin auch die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die

Fähigkeit, die farblose HO_2haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie denselben auch nach meinen Versuchen das Vermögen zukommt, die farblose HO_2-haltige Lösung der Pyrogallussäure zu bräunen, aus welchen Thatsachen ich wieder schliesse, dass wie das Platin, so auch die Blutkörperchen befähiget seien, das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides in ⊖ umzukehren, und da desshalb die Blutkörperchen nach Art dieses Metalles HO_2 ebenfalls in Wasser und neutralen Sauerstoff umsetzen, so muss ich selbstverständlich diesen Vorgang gerade so erklären, wie die durch das Platin bewirkte Zerlegung des gleichen Superoxides. Zwischen dem Metall und den Blutkörperchen besteht jedoch der grosse Unterschied, dass Jenes gegen ⊖ gleichgültig sich verhält, diese dagegen so leicht durch den ozonisirten Sauerstoff zerstört werden, wesshalb es auch nicht auffallen kann, dass die Blutkörperchen, während sie das Wasserstoffsuperoxid zerlegen, eine chemische Veränderung erleiden, worüber man sich um so weniger zu verwundern hat, als diese Blutkörperchen durch ihr Vermögen, das ⊕ von HO_2 in ⊖ umzukehren, ausser ihrer eigenen Oxidation auch noch diejenige anderer vorhandenen organischen Materien, z. B. des Guajakharzes und der Pyrogallussäure, veranlassen können.

Dass im thierischen Organismus Blutkörperchen fortwährend sich bilden und wieder verschwinden, ist eine bekannte Sache, und dass die Zerstörung derselben zunächst durch Oxidation bewerkstelliget werde, halte ich für höchst wahrscheinlich. Bildet sich nun meiner Annahme gemäss bei der Respiration im Blute fortwährend Wasserstoffsuperoxid, so müssen durch dasselbe die Blutkörperchen gerade so wie durch das künstlich gebildete HO_2 verändert werden. Mit andern Worten: die Blutkörperchen, indem sie das ⊕ des im Blute entstehenden Wasserstoffsuperoxides in ⊖ überführen, bewirken zunächst ihre eigene Oxidation und dadurch ihre Umwandlung in ein anderes Albuminat

(Faserstoff?), hiemit wohl ihre wichtigste physiologische Bestimmung erfüllend. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass unter Mitwirkung der Blutkörperchen auch noch anderweitige Oxidationen verursacht werden, wie z. B. diejenige des Eiweisses, mancher Gewebe u. s. w.; denn wenn die besagten Körperchen das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides bestimmen können, oxidirende Wirkungen auf das Guajakharz und die Pyrogallussäure hervorzubringen, so ist kaum anzunehmen, dass diese Substanzen die einzigen organischen Materien seien, welche unter den erwähnten Umständen eine solche Veränderung erleiden. Und noch auf eine dritte Art könnten möglicher Weise die Blutkörperchen wirksam sein. Würde nämlich nicht alles ⊕ des im Blute vorhandenen Wasserstoffsuperoxides, welches sie in ⊖ umkehren, zu ihrer eigenen Oxidation und derjenigen anderer organischer Gebilde aufgebraucht werden, so vermöchte der etwaige Rest dieses ⊖ mit dem ⊕ des noch unveränderten HO_2 zu O sich ausgleichen, das nun seinerseits wieder auf die gleiche Weise wie der ursprünglich eingeathmete neutrale Sauerstoff in ⊕ und ⊖ übergeführt und dadurch für Oxidationszwecke nutzbar gemacht würde. Da aber die Menge des in einer gegebenen Zeit und an einem bestimmten Ort im Organismus gebildeten Wasserstoffsuperoxides klein sein dürfte im Verhältnisse zu der Menge der daselbst vorhandenen Blutkörperchen, so möchte wohl eine solche Ausgleichung zwischen ⊕ und ⊖ entweder gar nicht oder doch nur in geringem Maasse im Organismus stattfinden.

Wenn ich nun obigen Auseinandersetzungen zufolge die im Thierkörper Platz greifenden Oxidationen auf die Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes in ⊕ und ⊖ zurück führe, so fragt es sich, durch welche Bestandtheile des Blutes diese Wirkung hervorgebracht werde. In meiner Abhandlung „Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei höhern Temperaturen“ und ander-

wärts habe ich bemerkt, dass die wesentlichste Bedingung der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes die Anwesenheit zweier Materien sei, wovon die eine gerne mit ⊕, die andere mit ⊖ eine Verbindung eingehe. Wie nun so viele meiner neuern Versuche gezeigt haben, ist das Wasser diejenige Substanz, welche sich ganz besonders durch ihre grosse Neigung auszeichnet, unmittelbar mit ⊕ zu Wasserstoffsuperoxid sich zu vereinigen, während es erfahrungsgemäss sehr viele unorganische und organische Materien gibt, welche schon in der Kälte gierigst ⊖ aufnehmen und dadurch oxidirt werden, woher es nach meinem Dafürhalten eben kommt, dass eine nicht geringe Anzahl dieser Materien bei Anwesenheit von Wasser anscheinend durch den neutralen Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxid eine Oxidation erleiden.

Wie bereits erwähnt worden, gehören die hauptsächlichsten organischen Bestandtheile des Blutes: das Eiweiss, der Faserstoff und die Blutkörperchen, zu denjenigen Materien, welche das künstlich erzeugte ⊖ mehr oder minder gierig aufnehmen, und da es im Blut auch an Wasser nicht fehlt, so sind somit in jener Flüssigkeit alle Hauptbedingungen für die Ueberführung des mit ihr in Berührung tretenden neutralen Sauerstoffes in ⊕ und ⊖ erfüllt. Weil nach meinen Versuchen aber die Blutkörperchen ⊖ ungleich begieriger aufnehmen und dadurch rascher oxidirt werden, als das Eiweiss und der Faserstoff, so bin ich auch geneigt, dieselben als denjenigen Blutbestandtheil zu betrachten, welcher in Verbindung mit dem Wasser, das so bereitwillig mit ⊕ sich vergesellschaftet, vorzugsweise die besagte Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes bewerkstelliget.

Vor vielen Jahren schon habe ich den in der atmosphärischen Luft langsam verbrennenden Phosphor einem

athmenden Thiere verglichen, mit Bezug nämlich auf die Veränderungen, welche bei diesen Vorgängen der dabei betheiligte Sauerstoff erleidet, und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über die in wasserhaltiger Luft stattfindenden Oxidationen unorganischer und organischer Materien haben mich in dieser alten Ansicht nur bestärken können. Der Phosphor wird bekanntlich durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen auf das Lebhafteste oxidirt, während O als solches unter diesen Umständen mit jenem Körper sich nicht zu verbinden vermag. Oder, um dieses Verhalten in der gewöhnlichen chemischen Sprache zu bezeichnen: es zeigt der Phosphor eine grosse Verwandtschaft zu dem ozonisirten, keine aber zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Das Wasser, ebenfalls gegen O als solches chemisch gleichgültig, zeichnet sich dagegen durch seine grosse Neigung aus, mit ⊕ Wasserstoffsuperoxid zu bilden, wesshalb dasselbe im Verein mit dem ⊖-gierigen Phosphor den neutralen Sauerstoff in ⊕ und ⊖ überführt, oder wenn man lieber will, spaltet, in Folge dessen Ersteres zu dem Wasser tritt, um Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen, und ⊖ zum Phosphor, um PO_3 und PO_5 zu bilden, wobei bekanntlich auch einiges freie Ozon zum Vorschein kommt.

Was die polarisirende Wirksamkeit der oxidirbaren Bestandtheile des Blutes und namentlich der Blutkörperchen betrifft, so dürfen diese Materien daher dem Phosphor verglichen werden, und dass ich im Blute das Wasser die gleiche Rolle spielen lasse, welche ich dieser Flüssigkeit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors anweise, versteht sich von selbst. Würden nun der letzt genannte Körper oder dessen Säuren in merklichem Grade das Vermögen besitzen, das ⊕ des während der langsamen Verbrennung des Phosphors gebildeten Wasserstoffsuperoxides rasch in ⊖ umzukehren, wie ein solches dem Platin und

den Blutkörperchen zukommt, so vermöchten wir, wie leicht einzusehen, in dem den langsam verbrennenden Phosphor umspülenden Wasser eben so wenig als im Blute HO_2 aufzufinden.

Sollte es im thierischen Organismus ausser den Blutkörperchen auch noch andere Gebilde, namentlich Gewebe geben, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxid einwirken, was ich für höchst wahrscheinlich halte, so würde gemäss den obigen Auseinandersetzungen hieraus folgen, dass derartige Gebilde auch die gleichen chemisch-physiologischen Wirkungen hervorzubringen vermöchten, welche ich den Blutkörperchen beimesse, und dass somit nicht blos im Blute, sondern auch noch in und an andern Theilen des Körpers Oxidationen stattfinden müssen, eine Annahme, zu welcher bekanntlich schon anderweitige Thatsachen berechtigen.

Da es mir daran liegt, namentlich die Physiologen durch möglichst viele Thatsachen von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, dass ein wesentlicher Theil der physiologischen Wirksamkeit der Blutkörperchen auf ihrem Vermögen beruhe, dem ⊕ des Wasserstoffsuperoxides die oxidirenden Eigenschaften des Ozones zu ertheilen, oder wie ich diess der Kürze halber auszudrücken pflege: ⊕ in ⊖ umzukehren, so soll zum Schlusse noch an einige von mir schon früher ermittelten Thatsachen erinnert werden, von welchen ich glaube, dass auch sie zu Gunsten der besagten Annahme sprechen.

Lässt man einige Tropfen Bleiessigs in verhältnissmässig viel Wasserstoffsuperoxid fallen, so entsteht erst Bleisuperoxid, welches aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 und zwar so einwirkt, dass, indem es selbst zu PbO desoxidirt wird, auch HO_2 die gleiche Reduction erleidet, was selbstverständlich eine Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases zur Folge

hat. Da für mich das Bleisuperoxid $= PbO + \ominus$ und das Wasserstoffsuperoxid $= HO + \oplus$ ist, so nehme ich an, dass unter den erwähnten Umständen das $\oplus$ eines Theiles des vorhandenen HO_2 in $\ominus$ übergeführt werde, welches zunächst mit einem Theile der Basis des Bleisalzes Bleisuperoxid bildet. Da aber Letzteres als Ozonid mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid nicht in Berührung stehen kann, ohne dass die in ihnen enthaltenen entgegengesetzt thätigen Sauerstoffmodificationen zu O sich ausgleichen, so müssen die beiden Superoxide sich gegenseitig zu PbO und HO reduciren. Vermag aber der Bleiessig das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren, so folgt von selbst, dass der gleiche Bleiessig auch die Bläuung der HO_2-haltigen Guajaktinctur verursache, was in der That geschieht.

Dass das freie $\ominus$ oder auch die Ozonide, z. B. $PbO + \ominus$, $Mn_2O_2 + 5\ominus$ u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau rasch zu Isatin oxidiren, ist eine wohlbekannte Thatsache, wie wir andererseits auch wissen, dass die Indigotinctur von $HO + \oplus$ nur langsam zerstört wird. Fügt man aber dem indigohaltigen Wasserstoffsuperoxid kleine Mengen Bleiessigs zu, so wird das Gemisch augenblicklich entbläut.

Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid ist unfähig, für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen, während der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide, wie z. B. das Bleisuperoxid, die Uebermangansäure u. s. w. diese Wirkung unverweilt und in augenfälligster Weise hervorbringen. Lässt man in farblosen HO_2-haltigen Jodkaliumkleister auch nur einen Tropfen Bleiessigs fallen, so bläut sich das Gemisch sofort auf das Tiefste, wesshalb auch der besagte Kleister in Verbindung mit der Lösung des basisch essigsauren Bleioxides eines der empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid ist.

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxidulsalzes, z. B. des Eisenvitrioles, mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides, so wird die Basis des Salzes sofort in Oxid übergeführt, von dem ein Theil in Form eines basischen Salzes niederfällt. Da nun meinen Erfahrungen zufolge die Eisenoxidsalze zahlreiche Oxidationswirkungen hervorbringen, welche nur durch das freie Ozon oder die Ozonide verursacht werden, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur, überdiess auch noch das Wasserstoffsuperoxid unter geeigneten Umständen das Eisenoxid zu Oxidul zu reduciren vermag, wie diess geschieht bei der Einwirkung von HO_2 auf die gemischte Lösung eines Eisenoxidsalzes und des Kaliumeisencyanides unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Fällung von Berlinerblau, so schliesse ich aus allen diesen Thatsachen, dass das dritte Sauerstoffäquivalent des Eisenoxides $\ominus$ sei und folglich auch, dass das selbst an eine Säure gebundene Eisenoxidul das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren vermöge. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird nach meinem Dafürhalten auch noch dadurch bewiesen, dass die HO_2-haltige Guajaktinctur oder der HO_2-haltige Jodkaliumkleister durch kleinste Mengen gelösten Eisenvitrioles augenblicklich gebläut wird, wie auch das mittelst der Indigotinctur gebläuete Wasserstoffsuperoxid unter Mitwirkung der gleichen Salzlösung unverweilt sich entfärbt.

Vergleicht man nun die beschriebenen Wirkungen des Bleiessigs und der Eisenoxidulsalze mit denjenigen, welche unter gleichen Umständen die Blutkörperchen hervorbringen, so springt die Uebereinstimmung zwischen denselben von selbst in die Augen, und nachträglich will ich noch beifügen, dass meinen frühern Versuchen gemäss auch die Blutkörperchen ähnlich auf die HO_2-haltige Indigotinctur wie auf den HO_2-haltigen Jodkaliumkleister einwirken.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich die voranste-

hende Arbeit hauptsächlich in der Absicht veröffentliche, die Physiologen für einen Gegenstand zu interessiren, der meines Bedünkens ihnen von einiger Bedeutung sein muss und den ein blosser Chemiker ohne ihre Mitwirkung nicht viel weiter führen kann, schon aus dem einfachen Grunde, weil ihm die für derartige Forschungen nothwendigen physiologischen Kenntnisse fehlen, in welchem Falle zu sein ich aufrichtig bekennen will.

ANATOMIE.

Bemerkungen über die Bildung des Schädels und der Extremitäten im Menschengeschlechte.

Von Prof. Dr. Ch. Aeby.

Als vor einer Reihe von Jahren Retzius mit seinem seither so berühmt gewordenen Systeme hervortrat, da war es wohl die Leichtigkeit, womit das Gewirr der Schädelformen sich zu lösen schien, welche seiner Dolichocephalie und Brachycephalie so rasche und so allgemeine Anerkennung verschaffte. Froh des Gewinnes übersah man gern die anhaftenden Mängel, und nur allmälig erhoben sich Stimmen, welche den sichern Besitz streitig zu machen wagten. Es geschah zunächst in der Absicht, mir über die Formen des menschlichen Schädels ein eigenes Urtheil zu bilden, dass ich eine ausgedehnte Untersuchung derselben unternahm. Besonders hielt ich es für wünschenswerth, zu wissen, auf welchen Momenten die Verschiedenheit der Verhältnisszahl zwischen Länge und Breite, worauf das Eintheilungsprincip von Retzius fusst, beruhe; denn dass hierbei nur die Entwicklungsgrösse des Hinterhauptes ins Spiel

komme, erschien mir von vornherein unwahrscheinlich. Meinen Arbeiten legte ich eine Methode zu Grunde, die, bisher noch nicht befolgt, mir in mehr denn Einer Beziehung Erfolg versprach. Dieselbe wurde bereits der Oeffentlichkeit übergeben [1]), und ich kann mich demnach hier auf die Bemerkung beschränken, dass sie, abgesehen von der besondern Messungsweise, wesentlich auf der Reduction sämmtlicher Schädeldurchmesser auf ein und dasselbe Grundmaass beruht, ein Verfahren, welches nicht allein direct vergleichbare Grössen, sondern namentlich auch die Möglichkeit giebt, aus dem beobachteten Materiale für jede Art einen Normalschädel zu berechnen. Aus der Vergleichung solcher gleichwerthiger Normalschädel sind die folgenden Resultate gewonnen worden.

Ueber die Bedeutung der Schädelform für die naturwissenschaftliche Grundlage der Anthropologie dürfte unter den Fachmännern unsrer Tage kaum noch eine Meinungsverschiedenheit obwalten; weniger stimmt man darin überein, ob in ihr wesentliche durch Messung zu erfassende Unterschiede auftreten, doch scheint man im Allgemeinen geneigt, diese Frage in bejahendem Sinne zu beantworten. Ich selbst hatte namentlich von der Medianebene Eigenschaften erwartet, die feste Anhaltspunkte für die naturwissenschaftliche Trennung der Menschenracen zu geben vermöchten. Ich war daher nicht wenig überrascht, gerade das Gegentheil zu finden. Wenn die genaue Prüfung von mehr denn 500 Schädeln aus allen Theilen der Erde zu einem irgendwie gesicherten Schlusse berechtigt, so darf ich es mit aller Bestimmtheit aussprechen, dass die Normalschädel sämmtlicher Menschenstämme in ihrer Medianfläche im wesentlichen mit einander übereinstimmen, und dass

---

[1]) *Ch. Aeby*, Eine neue Methode zur Bestimmung der Schädelform von Menschen und Säugethieren. Braunschweig 1862.

in dieser Beziehung die extremste Dolicho- und Brachycephalie nicht den geringsten Unterschied aufweist. Schwankungen, denen besonders das Hinterhaupt hin und wieder unterliegt, sind so regellos und auch innerhalb der individuellen Grenzen so bedeutend, dass ihnen ein Einfluss auf das allgemeine Gesetz in keiner Weise darf eingeräumt werden. Gegenüber dieser Constanz der Medianfläche sind die Unterschiede in den Frontalflächen um so auffallender. In sehr bestimmter Weise trennen sich hier die Schädelformen in schmale und in breite. Auf der Erde haben beide ihren besondern Verbreitungsbezirk in der Weise, dass der südlichen Hälfte die erstern, der nördlichen die letztern angehören. Africa und Polynesien mit Neuholland bieten die schmalsten, Europa mit Nordasien die breitesten Schädelformen dar. In der Mitte zwischen beiden Abtheilungen liegt das südliche Asien, und zwar nicht allein so, dass seine Bewohner (z. B. Chinesen und Javanesen) im Allgemeinen eine mittlere Schädelbreite besitzen, sondern namentlich auch dadurch, dass einzelne Gebiete den Typus der entschiedensten Schmalschädel (z. B. Hindu), andere den der Breitschädel (einige Inseln in der Nähe von Java) wiederholen. Merkwürdig ist es, wie die Grönländer als hochnordisches Volk doch zu den ausgeprägtesten Schmalschädeln gehören, die es giebt. — Wie America sich im übrigen verhält, vermag ich nicht mit Bestimmtheit zu sagen, da kein genügendes Material mir zu Gebote stand. Es scheinen beide Typen vertreten zu sein. Einige brasilianische Völkerschaften wenigstens sind entschieden schmalköpfig, während die Botocuden und die Indianer des Nordens mehr oder weniger bestimmt breitköpfig sind. — Die Angaben beziehen sich, wie bereits bemerkt, alle auf den reducirten Schädel und sind deshalb unabhängig von der absoluten Grösse. Es ist mir nicht gelungen, für letztere ein bestimmtes Entwicklungsgesetz aufzufinden.

Alle Verschiedenheit der menschlichen Schädelform bei den verschiedenen Völkern beruht demnach wesentlich auf der Verschiedenheit in der Breitenentwicklung. Der Platycephalie stellt sich, durch allmälige Uebergänge mit ihr verbunden, die Leptocephalie gegenüber. Die einheitliche Entwicklung der Medianfläche in dem ganzen Menschengeschlechte aber ist eine Thatsache, die mir des vollsten Interesses werth zu sein scheint. Für nicht minder bedeutsam halte ich die von mir gemachte Erfahrung, dass im kindlichen Alter die Racenunterschiede wegzufallen scheinen, wenigstens finde ich bei den von mir untersuchten Kinderschädeln von Europäern und von Negern die grösste Uebereinstimmung. Medianflächen und Frontalflächen decken sich vollkommen. Eine für die Beurtheilung der Schmal- und Breitschädel wichtige Thatsache. Beide gehen von ein und demselben Punkte aus, doch so, dass während der letztere sein Wachsthum nach allen Richtungen gleichmässig fortsetzt, der erstere dasselbe in der Querausdehnung beschränkt. Hierin aber finden wir einen Anklang an den Entwicklungstypus niedrigerer Geschöpfe. Ich habe schon an einer andern Stelle auf die Aehnlichkeit aller fötalen Schädelformen aufmerksam gemacht. Ich kann es jetzt als allgemeines Gesetz aussprechen, dass eine Schädelform um so höher ist, je mehr sie durch allseitiges Wachsthum aus der fötalen sich hervorbildet, und dass sie um so tiefer herabsinkt, je mehr das Wachsthum auf gewisse Richtungen und Punkte sich einschränkt. Von diesem Gesichtspunkte aus muss auch der schmale Schädel als der niedrigere bezeichnet werden. Es versteht sich von selbst, dass hieraus noch kein Schluss auf die geistige Stellung des Besitzers gezogen werden darf. Wir wollen auch nicht unerwähnt lassen, dass möglicherweise den ausgeprägtesten Breitschädeln eine ähnliche Stellung zukömmt. Wenigstens zeigen einige davon (wie z. B. die Tungusen)

eine Tendenz zur verticalen Abflachung. Darf diess aber als ein Vorwiegen des Breitenwachsthums gedeutet werden, so haben wir den umgekehrten Entwicklungstypus des Schmalschädels. Die vollkommenste Form würde demnach in der Mitte liegen und es ist vielleicht nicht bedeutungslos, dass gerade diese das Erbtheil derjenigen Völkerschaften ist, welche auf geistigem Gebiete das Höchste geleistet haben. Leider ist gerade für diese Seite des Schädelstudiums das vorhandene Material ein äusserst spärliches. Um so mehr möchte ich sie allen denjenigen ans Herz legen, denen die Gelegenheit zu derartigen Untersuchungen sich bietet. — In dem Gesichtsschädel habe ich keine typischen Formenunterschiede aufzufinden vermocht.

Ich will hier nicht unterlassen noch einen andern Punkt zu berühren, der für die vergleichende Anthropologie nicht ohne Bedeutung ist. Wiederholt ist nämlich die Behauptung ausgesprochen worden, dass die verschiedenen Menschenracen mit Hinsicht auf die Entwicklungsverhältnisse ihrer Extremitäten nicht unwesentliche Verschiedenheiten darbieten. Ich hatte im Verlauf einer ausgedehnten Untersuchung über die Gestaltungsgesetze der Wirbelthierextremitäten Gelegenheit, auch hierauf mein Augenmerk zu richten. Ich verfuhr dabei in der Weise, dass die Länge der einzelnen Extremitätenabschnitte (von Gelenkfläche zu Gelenkfläche gemessen) auf die Länge der gesammten Extremität (mit Ausschluss der Gürtelstücke) bezogen wurde. Ich erreichte dabei den Vortheil, dass nicht allein für alle Geschöpfe direct vergleichbare Zahlenwerthe gewonnen wurden, sondern dass namentlich auch für jede Art eine Normalextremität aus den Mittelzahlen sich berechnen liess. Die Schwankungen, welche sich hierbei für eine grössere Angahl von Völkerschaften herausstellten, sind ohne Belang, und namentlich hebe ich hervor, dass bei dem Europäer und dem Neger der Längenunterschied des Vorder-

armes noch nicht einmal 1 Procent beträgt. Auch dieser möchte vielleicht bei reichlicher zu Gebote stehendem Material noch sich reduziren, da von den acht von mir untersuchten Negern die Hälfte sich nicht von dem Europäer unterschied. Die vollkommenste Uebereinstimmung herrschte überall in dem Längenverhältniss zwischen oberer und unterer Extremität.

Nebenbei mag erwähnt werden, dass der vielbesprochene Gorilla in den Maassverhältnissen seiner obern Gliedmaassen vollkommen mit dem Menschen übereinstimmt, während alle andern Affen sehr beträchtliche Abweichungen aufweisen.

Die ausführliche Darlegung der hier mitgetheilten Thatsachen und die weitere Entwicklung der angedeuteten Ideen behalte ich mir für besondere grössere Werke vor. Eine Veröffentlichung in der vorliegenden gedrängten Form erschien mir indessen aus verschiedenen Gründen nicht ganz ungerechtfertigt.

Basel, im März 1863.

BOTANIK.

Uebersicht der Europäischen Abietineen (Pinus Linn.)

Von Dr. H. Christ.

Die nachfolgende Uebersicht theilt die Resultate mit, die sich mir durch eingehende Untersuchung der Pinus-Formen Europas ergeben haben. Da die Ansichten der Schriftsteller über diese Pflanzengruppe immer noch so sehr abweichen, so mag dieser Beitrag den Freunden der Coniferen nicht ganz ohne Interesse sein, um so mehr, da mir die Anschauung eines reichen Materials durch die Güte vieler Botaniker ermöglicht war. Jeder, der sich lange mit diesem Gegenstand beschäftigt und recht zahlreiche Formen vergleichen kann, wird mit mir in einer naturgemässen Vereinfachung der Arten mehr Heil sehen als in deren künstlicher Zertrennung. Manches, was verschieden scheint, wenn es nur von einer einzigen Localität vorliegt, verbindet sich wieder mit dem Typus, wenn die Zwischenglieder bekannt werden.

Ueber die geographische Verbreitung siehe Hildebrand in den Verhandl. nat. Ver. für Rheinl. und Westphalen, XVIII. Jahrg.

I. Abies Link nach Du Roi.

* Bracteis exsertis Endl. syn. 80.

1. Pinus Abies Du Roi observ. nach Plin.

Verbreitung: zu Hildebr. pg. 258: nach Ledeb. flor. Rossica III, 669. Litthauen im Bialower Wald, Grodno, Warschau, Podolien. (Wohl nicht wild?) Nach C. Koch in Linnæa XXII, 291 beruht die Angabe der Art im Caucasus nur auf Biberst., seither sei sie nie wieder gesehen worden. (Ob von Biberst. mit einer der caucasischen Arten verwechselt?)

Die sichere Ostgrenze der Species scheint also schon Siebenbürgen und der Rhodope (Griseb. spicileg. 347) zu sein.

Westgrenze: Südseite der Pyreneen: Willkomm und Lange prodrom fl. hisp. I: Navarra am Irati. Oberaragon ziemlich häufig. Nordcatalonien selten: Hermani. — Colmeiro catologo metodico 1846 (Madrid 8°): En Monseny, montes de S. Juan del Herm, Urgel, Col de Barata etc.

Die Art kommt in folgenden Formen vor:

a. pectinata D. C.

Blätter der bloss Laub und männliche Inflorescenz tragenden, also untern Zweige des Baumes flach, stumpf, meist an der Spitze ausgerandet, oft deutlich zweispitzig, durch Drehung der Blattstiele scheinbar zweizeilig, Blätter der weibliche Inflorescenz tragenden Aeste (also des Wipfels) bei ältern stärkern Bäumen starr, mit dickem Kiel auf der Unterseite und dicken Rändern, Kiel in einen derben Mucro auslaufend, nicht zweizeilig, sondern nach der Oberseite des Zweigs bogig aufwärts gekrümmt. Je älter der Baum, desto deutlicher zeigt sich dieser Charakter.

Es fällt auf, wie wenig dieses Vorkommen der folia

mucronata im Wipfel beachtet ist: Bertolon. flor. ital. und Endl. synops. conif. 97 (folia interdum mucronata) erwähnen es zwar kurz, aber die Neuern nicht mehr; weder Koch Synops., Grenier u. Godr. flor. franc. III, 154, Döll Flora des Gr. Baden 1857, pg. 97, noch Kirschleger flore d'Alsace II, pg. 94. — Zapfen cylindrisch. (v. v.)

Dies die Form, wie sie im westlichen und mittlern Verbreitungsgebiet der Art auftritt.

b. Reginæ Amaliæ Heldreich in Regel Gartenflora 1860, 313.

Im Jahr 1856 in Centralarcadien entdeckt, grosse Wälder bildend, bei 1—3′ Diam. 55′ hoch. Blätter des ganzen Baums an der Spitze nicht ausgerandet, ähnlicher der folgenden Form *c* als der Form *a*, aber stumpfer, weicher als bei *c*, nach allen Seiten abstehend. Zapfen cylindrisch. Der Baum zeigt an seinen Standorten die Erscheinung der senkrecht aus den ältern Aesten sich entwickelnden Seitentriebe (18—20′ hoch, 1¼ Fuss Diam.) sehr stark, was auch bei der Form *a* (und Pinus Cembra) in der Alpenregion häufig vorkommt, sobald die Hauptaxe verstümmelt wird oder durch Alter zu wachsen aufhört. vulg. ἥμερον ἔλατον (n. v.)

c. Apollinis Link Linnæa XV, 1841.

Von niedrigerem Wuchs und rauherer Rinde als *a*, Blätter des ganzen Baums (nicht nur des Wipfels) starr, dickrandig, sehr stark gekielt, Kiel meist, jedoch nicht immer (Heldreich in Regel Gartenfl. 1860) in einen derben Mucro auslaufend, nie ausgerandet, nicht zweizeilig, sondern aufwärts gekrümmt und nach oben zusammengebogen, Blattnarben sehr lange sichtbar, weisslich. Der Charakter der Blätter, wie er sich bei *a* nur im fructificirenden Wipfel findet, erstreckt sich bei *c* über die ganze Pflanze. — Zapfen cylindrisch. — Auch *c* zeigt zuweilen Seitentriebe (bei

Kastanitza am Malevo im Peloponnes, Heldr. bei Regel cit.) vulg. ἄγριον ἔλατον.

Dies die Form des Südostens: siehe Heldreich l. cit. und Griseb. spicileg. flor. Rumel. — In allen griechischen Gebirgen sehr verbreitet, auch am Hajion Oros und auf Euboia. Die räumlichen Grenzen zwischen *a* und *c* sind noch nicht ermittelt. (v. s.)

d. Panachaïca Heldreichin schedula.

Blätter flacher als bei *c*, allmälig in eine lange Spitze zulaufend. Zapfen nicht genau cylindrisch, sondern nach oben und unten etwas verjüngt. Auf dem Panachaikon (westlichen Kyllene) ob Patras. Steht der Form *e* local und in den Charakteren ganz nahe. (v. s.)

e. Cephalonica Loudon.

Von niedrigerem Wuchs als *a*, mit verlängerten, aufwärts gebogenen Aesten und dadurch buschiger Krone. Blätter der jungen nicht fructif. Pflanze flach, scheinbar fast zweizeilig, weich, in eine lange Spitze auslaufend; die des ältern Wipfels starrer mit verdicktem Mucro, der Form *c* und *a* sehr ähnlich. Strobilus nachoben und unten etwas spindelförmig verjüngt. — Insel Cephalonia. (v. v. cult. et s.)

Die Formen *a* und *c* sind Extreme einer Reihe, innerhalb welcher die Unterschiede schwanken, und die Charaktere jeder Form sich partiell bei den andern Formen wieder finden, besonders in den entwickeltern obern Theilen des Baumes. Auch die Gestalt des Strobilus von *e* lässt sich einzeln bei *a* nachweisen (im Schwarzwald). Mit Recht vereinigt daher Grisebach spicileg. cit. und Heldreich bei Regel cit. sämmtliche Formen zu einer Art.

Den europäischen analoge Verhältnisse zeigen die japanischen und amerikanischen Abietes: (Endl. 99 a. f.) sowohl Pin. firma und Pin. homolepis, als Pin. balsamea ha-

ben bald folia obtusa, bald acuta, bald bicuspidata, und auch die Pin. bifida scheint nur eine Varietät zu sein. Es bestärkt dies die oben ausgesprochene Ansicht. Immerhin bleibt es interessant, dass unsere Art nur im Südost ihrer Area variirt, während der Westen bloss die Form *a* kennt.

* Bracteis inclusis. Endl.

2. Pinus Sibirica Turcz. bei Ledeb. flor. Ross.

Von Perm und Wologda nach Kamtschatka. (v. v. cult.)

3. Pinus Pinsapo Boissier.

Ausser Spanien auch in den Bergen von Kabylien (Cosson nach Boissier 1863 in litt.) in einer etwas abweichenden Varietät. Die Angabe des Pinsapo für die Pyreneen (Philippe flore des Pyren.) ist in Folge der völlig ungenügenden Genauigkeit ihres Autors kaum der Berücksichtigung werth. Theilt mit den griechischen Tannen den Charakter der starken Blattnarben. (v. v. cult. et s.

Auch P. Sibirica zeigt, wie Pinsapo, auf der Oberseite der ältern Blätter den bereiften Anflug in zwei weisslichen Streifen.

II. Picea Link nach Du Roi.

1. Pinus Picea Du Roi observ. nach Plin.

Vorkommen auf der Südseite der Pyreneen: siehe Willkomm und Lange prodrom. flor. hisp. I: Cinca am Fuss der Maladetta nach Lap. — A. C. Costa, programa y resumen de las lecciones botan. 1859 (Barcelona 8°) giebt Localitäten für Catalonien pag. 251.

Diese Art ist eine äusserst constante, und zeigt in ihrem grossen Verbreitungsbezirk keine wesentliche Varietät. Die Zapfen alpiner Standorte (Wengernalp) sind von zarterer Textur und schwächerer Ausrandung. (v. v.)

2. Pinus orientalis. Linn. Spec. 1421.

Nach Ledeb. flor. Ross. III identisch mit Pinus obovata Endl. syn. 119 und also mit P. obovata Ledeb. fl. Alt.

Weitere Untersuchungen (erleichtert durch die von Bourgeau im Mai 1862 ob Trapezunt gesammelte P. orientalis) müssen zeigen, ob die caucasische und sibirische Form dieselbe ist. Die Art nähert sich viel mehr den amerikanischen Piceen, als der Pinus Picea Du Roi. (v. v. cult. et s.)

III. Larix Link.

1. Pinus Larix Linn. nach Plin. (v. v.)

Allen neuen Untersuchungen nach heute nur noch eine Art des Alpensystems (und der Carpathen?) und nicht im Norden (Ledeb. flor. Ross. III.)

2. Pinus Ledebourii Endl. (v. s.)

IV. Cedrus Link nach Plin.

Die drei Formen des Himalaya, des Taurus und des Atlas zeigen blosse Habitus- und Dimensions-Verschiedenheiten, und bilden eine von der entwickeltern zur verkümmertern Form absteigende Reihe. Weitere Forschungen zeigen sicher die specifische Identität. Sehr merkwürdig ist der Dimorphismus der Art: forma glauca und forma viridis an denselben Localitäten. (v. v. cult. et s.)

V. Cembra Spach.

Samen flügellos. Strobili eiförmig, Diameter im Verhältniss zur Länge beträchtlich.

1. Pinus Cembra Linn. nach Matthiol.

(Siehe Willkomm in Tharandt. Jahrb. N. F. VII.) Erst im Alter steigen die Zapfen auf die untern Aeste herab.

Vielleicht die schönsten Exemplare der Schweiz ob Luc im Einfischthal. (v. v.)

Es ist immer noch nicht gehörig ausgemittelt, ob die Arve des Alpensystems und der Carpathen, die des cis- und transuralischen Russlands, und die arktische Zwergarve (Pinus pumila Regel), welche bis nach Amerika hinüber gehen soll (Ledebour. flor. ross. nach Hook. u. Arn.) bestimmte Unterschiede zeigen.

VI. Strobus Spach nach Linn.

Samen geflügelt. Strobili lang cylindrisch.

* Strobili aufrecht,

d. h. auf dem horizontalen Ast senkrecht aufstehend, kaum gestielt.

1. Pinus Peuce Griseb. spicil. flor. Rum.

(Herbar. Boissier, von Griseb. 1842 gesammelt.)

Es erklärt sich wohl aus der Seltenheit der Exemplare und der fehlenden Autopsie, dass noch Hildebrand cit. pg. 206 diesen Strobus zu Pinus Cembra ziehen konnte. Für mich steht Pin. Peuce durch ihren lang cylindrischen Zapfen mit längsgefurchten aber glattpolirten grünlichgelben Apoph., ganz glatten Zweige und vor Allem durch den Flügelansatz des Samens der Pinus excelsa Wallich näher als der Pin. Cembra. (v. s.)

* Strobili gestielt, hängend.

Exotische Arten.

VII. Taeda. Endl. 156.

Mit *Pin. Canariensis* Chr. Smith und D. C. sich nahe an Europa hinziehend, und mit derselben Art in einer obern Tertiärschicht einst in Europa (Spanien) vorhanden. Endl. 288. (v. v. cult. et s.)

VIII. Pinaster. Endl.

1. Pinus Pinaster Soland in Aiton hort. Kew.

(Syn. P. maritima Lamarck dict. non Lambert.)

Vorkommen: das Indigenat dieses Baumes ist an manchen Orten Europas, wo er häufig ist, besonders in den Landes, nicht recht festgestellt. Durieu de Maison-neuve in Bordeaux (9. Dec. 1862) schreibt mir hierüber: Notre sud-ouest est bien pauvre en coniferes, et l'on peut même dire que la seule espèce spontanée qu'il possède se borne au Juniperus communis, bien qu'on puisse considérer comme spontané le Pinus Pinaster dont l'introduction doit être fort ancienne. Cet arbre existe certainement à l'état spontané dans les montagnes de l'Edough, près Bone en Algérie, et en Espagne. Ueber die letztern Verkommnisse siehe Willkomm und Lange prodrom. flor. hispan. I. — Die Art geht nicht weiter östlich als bis Dalmatien (Hildebr. 221), und bewohnt überall trockene Berge in der Region der immergrünen Strauchflora.

Blätter 4—5″ lang, 1‴ breit, meist büschelig am Ende der Zweige stehend, aufrecht (parallel dem Zweig). Zapfen 4—5″ lang, 2—3″ breit, eikegelförmig, sitzend, einzeln oder wirtelig zu 3, schief abwärts abstehend. Apophysis, auch unreif und getrocknet, glatt polirt, gelbbraun, durch einen scharfen Kiel quer in eine obere und eine untere Hälfte getheilt. Umbo sehr stark hervortretend, zweischneidig pyramidenförmig, auf der Unterseite flach, oben mit einem als mucro hervortretenden Kiel markirt, grau und glanzlos, leicht abfallend. — Bei der var. obtusisquama Boissier ist der Umbo weniger erhöht, sonst von gleicher Beschaffenheit. Der Unterschied der Entwicklung der Apoph. nach Licht- und Schattenseite ist beim Pinaster-Strobil. ein sehr beträchtlicher. (v. v.)

2. Pinus Heldreichii nob.

Blätter $2\frac{1}{2}''$ bis gut $3''$ lang, schmäler als $1'''$, die Zweige tief herab sehr dicht bekleidend (5 Jahrgänge), bogig abstehend. Zapfen $2\frac{1}{2}''$ lang, $1''$ breit, lang konisch, nach oben sehr verschmälert, gezweit (im Herb. Boissier), wagrecht abstehend, sitzend, Apoph. unreif und getrocknet fein gerillt, quergekielt. Umbo von total anderer Beschaffenheit als bei Pin. Pinaster: in eine Vertiefung, deren Rand wulstig erhöht, ist von oben herab ein kleiner, glatter und scharfer Mucro hackig eingebogen oder eingesenkt. Dies, sowie der Habitus und der Standort, nähert die Art wesentlich der folgenden, von der sie sich durch die Dimensionen und die Gestalt der Zapfen sofort unterscheidet. Farbe der letztern purpurbraun.

Eine höchst interessante Art, welche als Mittelglied zwischen Pin. Pinaster und Pin. montana es durchaus rechtfertigt, dass Endl. 169 beide letztern unmittelbar an einander anreiht.

Wahre Gebirgspflanze: von Heldreich 31. Juli 1851 auf dem Thessal. Olympos mit Pinus Laricio, Abies Apollinis und Fagus sylvatica gefunden, und Herrn Boissier als Pinus Pinaster? Ait. mitgetheilt. vulg. *ξεμωάγα*. (v. s.)

3. Pinus montana Miller im Sinn von Schlechtendal, Linnæa XXIX, 1857, 375 u. f., also sämmtliche P. Pumilio Hnk. Mughus Scop. rotundata Link. obliqua Saut. uliginosa Wimm. uncinata Ram etc. umfassend.

Da Heer dem Vernehmen nach in den Verhandl. der schweiz. naturforsch. Gesellsch. in Luzern 1862 eine Uebersicht besonders der schweizerischen Formen dieser Art geben wird, so beschränke ich mich auf folgende Notizen:

Willkomms Eintheilungsprincip der Formen (Tharandt. Jahrb. N. F. VII, 166 u. f.) nach der gleich- oder einseitigen Entwicklung der Apophysen an Licht- und Schatten-

seite und die darauf begründete Aufstellung von drei besondern Arten ist um so unsicherer, als nicht nur bei allen P. montana, sondern auch bei den andern Arten der Pinaster-Gruppe: z. B. sylvestris, Halepeusis, Pinaster etc. Exemplare mit fast gleichseitig entwickelten, und solche mit sehr ungleichseitigen Strobili vorkommen. Consequent müsste Willkomm jede dieser Arten in zwei bis drei weitere Species zertrennen.

Die Pyrenäische P. uncinata ist mit Unrecht wieder von Griseb. Flora (Regensb.) 1861, Nr. 38 als Art aufgestellt worden. Ausser durch länger gestielte Zapfen und den hohen Stamm ist sie von Exemplaren des Jura durchaus nicht zu unterscheiden.

Südgrenzen der Art: die Angabe Grisebachs spicileg. von Pinus rotundata Link in Macedonien ist durch das Exemplar des Autors im Herb. Boissier (1842 als Pinus uncinata Ram. im Scardus gesammelt) nicht bestätigt. Dies gehört evident zu Pinus sylvestris.

Spanien: Serrania de Cuenca Willkomm. Guadarrama? (Siehe V. Cutanda, Flora compendiada de Madrid 1861, pg. 618 u. f. unter Pin. Pumilio.)

Italien: Apennin von Modena: Link in Linnæa XV, pg. 492.

Pinus Pumilio des D. C. Herbar. von Corsica ist Pinus Laricio Poir.

Bemerkungswerth ist das bis Irland hin sehr verbreitete fossile Vorkommen der Art im Torf. In der Schweiz z. B. bei Robenhausen, Canton Zürich, während sie heute überall auf dem schweizerischen Plateau nördlich der Alpen fehlt. (v. v.)

4. Pinus sylvestris Linn.

Eine viel constantere, wenigern Modificationen ausgesetzte Art als die vorhergehende. Zu den von Willk. Tha-

randt Jahrb. N. F. VII aufgeführten Unterschieden gegenüber Pin. montana ist noch beizufügen, dass bei P. sylvestris die Pyramide, falls die Apoph. in eine solche ausläuft, stets einwärts geschweift ist, d. h. mit concav nach der Spitze zulaufenden Seiten, während bei montana die Pyramide in der Regel bauchig-convex sich verjüngt. (v. v.)

Die einzige bemerkenswerthe Form ist:

a. nevadensis nob.

Im Jahr 1861 von Del Campo in der Sierra Nevada de Granada gesammelt, mit breiten, kurzen, starren, dicht weiss bereiften, den Zweig tief abwärts bedeckenden Blättern. Zapfen fast ganz sitzend, schief abstehend, Apoph. der Lichtseite hoch und eingeschweift pyramidal, röthlich grau, glanzlos. Weibliche Blüthen purpurn, kurz gestielt, aufrecht. Letzteres Merkmal stellt die Form dem Typus der P. sylvestris bedeutend fern, und zeigt eine Annäherung zu Pin. montana, von der übrigens diese forma nevadensis sonst total abweicht. (v. s.)

Auffallend ist, dass im Westen, in Spanien, die Art bis an den Südrand von Europa geht, während sie im Osten schon südlich vom Scardus (siehe Nro. 3), also in ganz Griechenland völlig fehlt. (Heldreich in litt.)

Ueber das merkwürdige Vorkommen der Art im centralen Scheidegebirge Spaniens gebe ich eine Schilderung von Leresche in litt. 1862: A ce col de Navacerrada tout le dos de la chaîne est occupé par de vastes forêts sur les deux versants. Sur le versant sud la forêt descend moins (pas guère plus d'une lieue ou d'une lieue et demie au dessous du faite de la chaine) et cesse bientôt à l'Est, mais se prolonge d'avantage à l'Ouest. Sur le versant nord une très-belle forêt descend jusqu'à la base de la chaîne et presque jusqu'aux portes de la Granja. A peu de distance de la Granja sont quelques scieries, les seules que j'aie vues dans tout mon voyage. — La forêt est entièrement

composée de Pinus sylvestris d'une belle venue et de haute taille, mais pourtant moins élevés me semble-t-il que ceux des forêts des environs de Darmstadt et d'Eberstadt. Les arbres peuvent avoir en général deux pieds de diamétre à leur base, guère plus. — Au dessus de la zone forestière les cimes sont occupées par toute une zone de Genista purgans qui le 8 Juillet était en pleine floraison. Les plus hautes cimes s'élèvent encore au dessus de la zone du Genista, sont dépouillées de toute végétation frutescente, et présentent çà et là quelques nevées. — Quelques Genèvriers rabougris sont mélés parmi les Genista purgans. — Je redescends dans la forêt de Pins; le sol est jonché de fragments de pellicules jaunâtres couleur cire qui se détachent du tronc des Pins. Je n'ai pas remarqué cela dans nos forêts de Pinus sylvestris en Suisse. — Quand on longe la base du Guadarrama ayant à sa droite les plaines (champs) de Ségovie et à sa gauche le versant nord du Guadarrama et derrière soi à l'Est la Granja, une ligne de démarcation artificielle descend du haut du Guadarrama jusqu'à sa base, à l'Ouest de laquelle la forêt cesse entièrement. Le flanc nord de la montagne est depuis là entièrement dépouillé de toute forêt et entièrement nu. La même chose s'observe à l'Est de la Granja. — Depuis la cathédrale de Ségovie on doit très bien voir cela. — Je soupçonne que cette vaste forêt qui couvre le flanc nord du Guadarrama à l'Est et á l'Ouest de la Granja appartient à la couronne et que c'est ce qui l'a sauvée de la destruction; tandis que de droite et de gauche s'étendent d'autres propriétés que la cupidité ou l'imprévoyance ont exploitées jusqu'à ruine complète. — On peut tirer de ce fait la conséquence que tout le flanc nord du Guadarrama serait susceptible de produire de très-belles forêts si on prenait les mesures nécessaires pour cela.

5. **Pinus Laricio** Poiret im Sinn von Grenier et Godron flore franç. III und Griseb. Flora (Regensb.) 1861, Nro. 38.

Trotz der vielen verschiedenen Artennamen der Floren lassen sich nur zwei Hauptformen unterscheiden:

a. Die feinblättrige.

Blätter $\frac{1}{3}'''$ breit, auf dem Rücken sehr convex, mit kleinen (kaum 2″ langen) Strobili.

Es ist dies die Form der Pyrenäen und Cevennen, dort mit büschelig gehäuften Blättern am Ende der Zweige. Hoher Baum, Aeste pyramidal, *Pin. Pyrenaica Lap.* (v. s.) Hier mit Blättern, die die Zweige tief herab gleichmässig dicht bekleiden. Kleiner Baum. Krone rundlich. (Gren. Godr.): *Pin. Monspeliensis* Salzm., Pin. Salzmanni Dunal. (v. s.)

Die Gestalt und Farbe der Strobili Beider ist sehr oft von der folgenden Form nicht zu unterscheiden.

b. Die dickblättrige.

Blätter $\frac{1}{2}$—1‴ breit, derb, meist mit grössern Strobili (3″ lang).

Dahin gehören die sämmtlichen übrigen Laricionen Europas und Vorderasiens, und es ist unmöglich, eine bestimmte Formenreihe aufzustellen. Sowohl die Farbe der Samenflügel als die braune Markirung der Innenseite der Schuppen (Endl. syn.), die Wölbung oder Flachheit der obern Hälfte der Apoph. (Griseb. spicil.) und die Starrheit oder Schlaffheit der Blätter erweisen sich als durchaus unbeständig. Folgende Modificationen können allenfalls erwähnt werden, jedoch ohne dass ich sie als constante betrachtet wissen will:

Spanien: (Riopar. leg. Bourgeau) Blätter starr. Strob. klein, Apoph. sehr convex, sattbraun colorirt. (v. s.)

Corsica: Blätter schlaffer, oft hin und her gebogen. Strob. falbbräunlich. Apoph convex, stark gekielt. Hoher Baum. (v. v. cult. et s.)

Apennin: wie vorige, nur der Strob. viel kleiner. (v. v.)

Griechische Berge: Blätter starr. Strob. hellgelblich, Apoph. convex, stark gekielt. (v. s.)

Oesterreich: P. nigricans Host. Blätter sehr stark. Strob. hell, sehr gross. Apoph. flach. Kiel wenig erhaben. Hoher Baum. (v. v. cult. et s.)

Krim: P. Pallasiana Lamb. Sehr entwickelte Form. Strob. sehr gross, sehr hell. Unterseite der Schuppen tief schwarz. Mit deutlich (entgegen Endl. syn.) braun markirter Innenseite der Schuppen im Herb. Boissier. (v. s.)

Pin. Fenzlii Ant. und Kotsch. vom Taurus. (Exempl. v. Balansa in Herb. Boissier) ist eine kleine Form von Laricio (v. s.)

Alle Laricionen (nicht nur, wie Endl. angiebt, P. Pyrenaica) zeigen hie und da drei Blätter in einer Scheide, welche dann einen scharfen Rückenkiel haben, als ob sie aus je zwei der sonst ungekielten Blätter zusammengewachsen wären. Bei allen Laricionen tritt die untere Apophysen-Hälfte gegen die obere mehr oder minder zurück: letztere ist erhöht und glatt, erstere concav und der Länge nach gefurcht. Bei allen ist der Umbo eine braungelbe, glänzend glatte Warze mit einem oft sehr spitz hervortretenden Kiel auf der Oberseite.

6. Pin Halepensis Mill. (inclus. als syn. maritima Lambert.)

Der von Lambert aufgestellte, von Link Linnæa XV, 495, Endl. synops., Griseb. spicileg. und Flora (Regensb.) 1861, Nro. 38, Ledeb. flor. ross. festgehaltene, aber von Hildebr. 227 und Heldreich in litt. mit Recht aufgegebene Unterschied von Pin. Halepensis und maritima ist durchaus

unstichhaltig. Er ist kein geographischer: denn Link selbst hat seine P. maritima unter Halepensis bei Genua gefunden (Linnæa cit.) und im Herb. Boissier sind aus Griechenland (Kalliskala etc.) sehr stark gekielte Formen.

Auch die Charaktere gehen durchaus in einander über. Die erstern cit. Autoren schreiben der P. Halep. scharf gekielte, matte und etwas runzelige Apoph., bläuliche mit dem Strobil. gleich lange (2″) Blätter, der P. maritima ungekielte, glänzend polirte, radial gestreifte Apoph., grüne, den Strobil. um das Doppelte überragende Blätter zu. Allein die Glaucesenz oder das dunkle Grün, die Länge der Blätter resp. der Strobili, die endständig gebüschelten oder weit herab ansitzenden Blätter, die Politur oder Glanzlosigkeit der Apoph., das Hervortreten oder die Depression des aus kleiner weisslicher Area sich erhebenden Umbo, sowie des Querkiels, und vollends der Mangel oder das Dasein der ganz zufälligen strahligen Risse der Apoph.: Alles dies findet sich an der Riviera di ponente und in Griechenland völlig in und durch einander. — Es ist nicht einmal ein Dimorphismus der Art, wie bei der Ceder, wahrzunehmen.

Während P. Pinaster eine westliche Pflanze, so ist das intensive Centrum der P. Halep. der Orient. Z. B. am Libanon (Herb. Boissier leg. Gaillardot) kommt eine mächtig entwickelte Form vor, wie sie Europa nicht aufweist, mit 4″ langen Blättern und 3½″ langen fast cylindrischen Strobili. Ostgrenze der Art: (Ledeb. flor. ross.) nach Steven und Nordmann in Awhasien am Ostufer des schwarzen Meeres bei Pezunda.

Eine sehr extreme (einer flachschuppigen P. maritima des Lambert entgegengesetzte) Form ist die von Riopar in Spanien (Bourgeau) mit gewölbt convexen, scharf gekielten Apoph. und breit ovalem Strobil., der an kleine P. Pinaster mahnt, zugleich mit sehr kurzen Blättern, 1″—17‴. — Dies

ist nach Willk. und Lange prodr. fl. hisp. der Pinaster III hispanicus des Clusius. Endl. 180.

Alle Formen des Halep. sind durch den sehr starken, ⅓″ dicken, bogig zurück gekrümmten Stiel des Strobil. ausgezeichnet, der schon an der weiblichen Blüthe, wie bei Pin. sylvestris, sehr deutlich ist. (v. v.)

?. Pinus Brutia Tenore.

Diese sehr ausgezeichnete Art verhält sich zur vorhergehenden wie P. montana zu P. sylvestris, und Griseb. Flora 1861, Nro. 38, irrt völlig, wenn er sie mit P. maritima Lamb. vereinigt.

Beide Arten, Nro. 6 und 7, gleichen sich in der Beschaffenheit des Umbo: aus einer weiss bereiften, inmitten der braunen Apoph. eingesenkten Area erhebt sich ein stumpfer, oberhalb schwach gekielter Umbo, bei Nro. 6 oft sehr vorspringend, bei Nro. 7 meist nur in der Blüthe wahrnehmbar und beim reifen Strobil. ganz obliterirt. — Bei Nro. 7 sind die Strobili fast sitzend, aufrecht abstehend, oft in grosser Zahl geknäuelt, auch die weibliche Blüthe ist aufrecht, ganz kurz gestielt; Stiel mit langen braunen Schuppen bekleidet, während er bei Nro. 6 nur kurze angedrückte Schuppen trägt. — Der Strob. ist rundlich eiförmig oder eikegelförmig, vorn stumpf, die Apoph. leder- oder tief kastanienbraun, deutlich, aber sehr schwach quergekielt, eigentlich nur querlinirt, ganz leicht radial gestreift, dabei oft glänzend und am Vorderrande noch mehr, als bei Nro. 6, zugerundet. An den vielen von mir untersuchten Exemplaren zeigte sich (entgegen Endl. 181) kein Unterschied zwischen der obern und der untern Apoph.-Hälfte in Bezug auf die Streifung, besonders ist die untere nie longitudinaliter rugosa. Es ist vielmehr ein Hauptcharakter von Nro. 6 und 7, dass die Apoph. einen rundlichen Schild bildet, bei dem die Hälfte unterhalb des Querkiels sich in

nichts von der obern Hälfte unterscheidet. Auch ist der Umbo von Nro. 7 nie argutissimus, sondern in der eingesenkten, ziemlich grossen, weissen Area kaum wahrnehmbar. Endl. scheint eine andere Pflanze, etwa einen Laricio, vor sich gehabt zu haben. Viel richtiger beschreibt Link in Linnæa XV, 497. Die Blätter sind bedeutend grösser und länger als bei Nro. 6, bis 6″ und mehr, mit langen braunen Scheiden bekleidet, viel länger als der 2—3″ lange Strob., und auf einem viel mehr als bei Nro. 6 hervorragenden „Stollen“ (Döll Flor. Bad. 97) am Zweige sitzend. Der Baum ist nach Link cit. viel höher und mächtiger als Nro. 6.

Auch hier ist der Orient die eigentliche Heimath der Art. Sehr entwickelte Formen sah ich vom Libanon (Kotschy) und vom Taurus (Boissier, Tchihatcheff). Der neapolitanische Standort (Baum mit viel kleinern Strobili) wird durch die Insel Creta (Heldreich in Herb. Boissier) mit dem Orient verbunden. (v. s.)

IX. Pinea Endl.

1. Pinus Pinea Linn.

Auch hier sind die verschiedenen Modificationen (Pinus maderensis Tenore, P. Dalmatica Visiani etc.), deren specifische Identität übrigens kaum zweifelhaft ist, noch nicht näher verglichen worden. (v. v.

PALÆONTOLOGIE.

Beiträge zur Kenntniss der fossilen Pferde

und

zur vergleichenden Odontographie der Hufthiere überhaupt.

Von Prof. L. Rütimeyer.

Das Gebiss von Equus und Hipparion hat in neuerer Zeit durch *H. v. Meyer*, *Kaup*, *A. Wagner*, *Quenstedt*, *Gervais* und *Hensel* schon so viele Bearbeitungen erfahren, dass es schwierig scheint, ferneres darüber beizufügen. Nichtsdestoweniger sind für Hipparion noch einige Lücken, namentlich in Bezug auf das Milchgebiss stehen geblieben, welche ein mir vorliegendes Material auszufüllen gestattet. Aehnliche Notizen über das Gebiss des diluvialen Pferdes werden sich passend anschliessen lassen; auch letzteres ist bekanntlich schon vielfältig untersucht worden; allein, wie die Litteratur zeigt, ohne diejenigen, die sich damit beschäftigten, gerade befriedigt zu haben; es galt im Gegentheil dieser Gegenstand als ein in mancherlei Beziehung missliches Gebiet.

Dieser Vorwurf war auch gerechtfertigt, sofern es sich

nur darum handelte, das Auftreten und Verschwinden, die Zahl und Grösse jener Schmelzfältchen abzuschätzen und zu notiren, an welchen der Pferdezahn so reich ist, und welche mit einer peinlichen Manchfaltigkeit in den verschiedenen Zähnen desselben Thieres, allein noch mehr in dessen verschiedenen Altersstufen, oder gar in verschiedenen Individuen und Racen — von Species zu geschweigen zu wechseln scheinen. Allein das Unerquickliche und Kleinliche einer solchen Untersuchung schwindet, ja diese gewinnt geradezu ein spannendes Interesse, sobald es sich ergiebt, dass diese an sich so geringfügigen Fältelungen der Schmelzlinien grösstentheils einem sehr bestimmten Plane folgen, der durch lange Erdperioden hindurch jeweilen in ähnlicher Weise in zahlreichen „Special"-Formen crystallisirte, wie etwa die, freilich durch weit längere Zeiträume verfolgbaren Loben der gekammerten Cephalopodenschalen.

Eine solche grössere Bedeutung gewinnen aber jene Schmelzfalten im Gebiss der Pferde, sobald man darin den Betrag auszuscheiden sucht, der dem Individuum und weiter der Species angehören mag, und denjenigen, welcher dem Genus oder Collectionen noch höheren Ranges angehört. Dies fühlten auch Alle, welche diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit schenkten, denn wir finden fast jeder Arbeit über denselben eine „Analyse" des Pferdezahnes vorausgeschickt, zu welcher es schwer wäre, etwas neues beizutragen, sobald man sich, wie dies bisher immer geschah, innerhalb der Grenzen des Genus oder doch innerhalb der Grenzen der Familie der Einhufer einschränken wollte.

Wenn ich daher hier als Vorbereitung zu der Darstellung der kleinen Abänderungen im Gebiet der Species ebenfalls das Bedürfniss fühle, eine solche Analyse vorauszuschicken, so meine ich nicht die sorgfältigen Angaben von *H. v. Meyer*, *Quenstedt* und *Hensel* in ihren wesentlichen

Theilen zu verbessern, allein es scheint mir nothwendig, diese Analyse über die Grenze von Genus und Familie auszudehnen.

Allein bei dem ersten derartigen Versuch gewahren wir, wie mächtig sich die Grenzen der Gültigkeit für eine derartige Analyse ausbreiten, und entsteht die Frage: wo hört ihre Anwendbarkeit auf? Vor allem zeigt es sich, dass sie den ganzen Umfang des *Hufthieres* umfassen muss; allein auch dies genügt offenbar nicht; die berühmten Debatten über die Stonesfield-, Purbeck- und Trias-Säugethiere zeigen genugsam, wie sehr ein gewisser Grundplan im Gebiss einer sehr grossen Anzahl von Säugethieren gemeinsam waltet, und lassen selbst die Möglichkeit offen, dass eine in *vergleichender* Absicht unternommene Analyse eines Zahnes einer einzelnen Species mehr oder minder ihre Ergebnisse über alle übrigen Species, ja vielleicht über die gesammte Classe der Säugethiere ausdehnen lasse.

Die Entwicklung unserer Kenntnisse über das Zahnsystem der Säugethiere folgte bisher, und mit Erfolg, ganz den Regeln der Induction, indem man von engern Kreisen, deren Gepräge sich leicht definiren liess, nur sehr allmählig zu weitern aufstieg; der Typus des Fleischfressergebisses, den schon Aristoteles so charakteristisch mit dem Namen Carcharodont bezeichnete, derjenige des Nager-, des Wiederkauergebisses und noch andere waren trotz der zahllosen kleinen Modificationen jedem Beobachter offen dargelegt.

Allein schon einige heute noch reichlich vertretene Säugethiergruppen boten Uebergänge zwischen jenen Haupttypen, die ein noch weiter zurückliegendes gemeinsames Band vermuthen liessen; so das Gebiss der sogenannten Omnivoren, carcharodont in seinem Præmolartheil, merycodont (wenn der Ausdruck gestattet ist) in seinem Molartheil; das Gebiss der Insectivoren konnte zu ähnlichen

Schlüssen führen und bot überdies Brücken zu dem weniger scharf ausgeprägten Gebiss des Frugivors, das sogar den Menschen einschliesst.

Die Entdeckungen fossiler Säugethiere aus älteren Perioden mehrten diese Verbindungsstufen reichlich, und es fehlt in der darauf bezüglichen Litteratur keineswegs an Versuchen, das Verbindende oder also das Ursprüngliche in dem Charakter des Gebisses herauszufinden. *Owen* hat vor allem an dem ausserordentlich reichen Material, das ihm zu überblicken vergönnt war, häufig gezeigt, wie „Collectiv"-Typen fast in gleichem Maasse zunehmen, als wir ältere Faunen untersuchen. Er hat auch in Bezug auf das Budget des Gebisses im ganzen leitende Gesetze aufgestellt, welche durch seitherige Entdeckungen nicht erschüttert worden sind. [1])

In Bezug auf die Form oder besser auf die Architectur des Gebisses ist diese Aufgabe weit schwieriger; allein es wird wohl kein Palæontolog zweifeln, dass sich auch hier morphologische Gesetze herausstellen werden, welche einst die Einleitung zu jeder Odontographie bilden müssen, und welche voraussichtlich unsere bisherigen Gruppirungen der verschiedenen Ordnungen der Säugethiere wesentlich vervollkommnen werden.

Eine solche Morphologie des Säugethiergebisses zu geben, wird jederzeit nur im Bereich jener Männer liegen, welche von den Zinnen der Wissenschaft das alles unterthänig nennen können, wovon der grossen Mehrzahl der Arbeiter nur kleine Partikeln zur Verfügung stehen; denn nirgends mehr als hier sichert nur die sorgfältigste Untersuchung und Manipulirung des Materiales selbst die Richtigkeit der Beobachtung, zu welcher Abbildungen nur unvollkommene Anhaltspunkte bieten. Allein die Bruchstücke

[1]) Artikel „Teeth" in Todd's Cyclopædia und an andern Orten.

zu solchen Aufgaben müssen von den isolirten Arbeitern gegeben werden, welche auf die sorgfältige Ausbeutung kleinerer Gebiete angewiesen sind.

Ein solches Fragment mag die folgende Untersuchung bieten, welche ausgegangen ist von der Absicht, auf einem bisher etwas gemiedenen Theile des Arbeitsfeldes, im Bereich des Pferdegebisses, die Beträge kennen zu lernen, welche der Species, und diejenigen, welche dem Genus, der Familie und fernern Gruppen noch höherer Ordnung angehören.

Jeder, der diesen Versuch unternimmt, sei es von dem genannten, zufällig an „Zahninhalt" sehr reichen Genus oder von irgend einem andern Ausgangspunkte anhebend, wird sich dabei allmählig immer weiter und weiter fortgerissen fühlen; dass dies auch schon mancher Beobachter empfunden, zeigt die hieher gehörige Litteratur deutlich; *Cuvier*, *Owen*, *H. v. Meyer*, offenbar die sorgfältigsten Arbeiter auf diesem Gebiete, haben die der vorliegenden Untersuchung zu Grunde liegenden Principien sehr häufig angewendet; Belege dafür lassen sich aus den Ossemens fossiles, der Odontography etc. reichlich anführen, ja man darf wohl zugeben, dass jeder Palæontolog sich bei seinen Arbeiten dadurch leiten liess; allein es scheint, dass gewisse Schwierigkeiten bald da bald dort von weiterer Ausdehnung dieser Principien zurückschreckten, und man könnte in vielen palæontologischen Werken die Steine des Anstosses genau namhaft machen; immer wieder sieht man von einer wahrhaft vergleichenden Odontographie zur blos descriptiven zurückkehren; hieraus erklärt sich auch wohl allein, dass man fast nirgends ein offenes Geständniss der doch angewendeten Grundsätze und daher auch nicht eine Durchführung der anzuwendenden Methode antrifft; nur *H. v. Meyer* legt dieselbe unverhohlen dar in der Schrift über die fossilen Zähne von Georgensgmünd, die jedem angehenden

Palæontologen als reiche Fundgrube von Rath und als Muster gewissenhafter Untersuchung die trefflichsten Dienste leisten wird. Allein auch dort bleibt H. v. Meyer nach vorzüglicher Vergleichung des Zahntypus von Pachydermen an dieser Gruppe stehen und führt die Vergleichung nicht weiter, weder auf die in derselben Schrift abgehandelten schweineähnlichen Thiere, noch auf die Wiederkauer oder Fleischfresser.

Wenn nun auch die vorliegende Arbeit sich zunächst auf das Gebiet der Hufthiere vorzugsweise beschränkt, so hoffe ich doch, dass sie die Einheit des Zahntypus durch eine sehr grosse Reihe von Säugethieren dem sorgfältigen Beobachter zur Evidenz bringen und zur weitern Ausbildung einer *vergleichenden* Odontographie beitragen werde.

Nur eine kleine Abtheilung von Säugethieren besitzt die bei den Oviparen vorherrschende einfache Kegel- oder Cylindergestalt des Zahnes als ausschliessliche Zahnform; es sind dies alle diejenigen, welche sich gleichzeitig auch durch Mangel des Zahnersatzes auszeichnen, die *Monophyodonten Owen's;* man könnte sie gleichzeitig „Homœodonten" nennen; *Linné's* Ceto und Bruta.

Alle *Diphyodonten* besitzen mehrere Zahnarten, oder sind gleichzeitig „Anisodont". Allein eine kleine Abtheilung derselben besitzt nur zwei Zahnarten, indem nicht nur die Backzähne einer Reihe unter sich mehr oder weniger ähnlich sind, sondern auch die Zähne des Oberkiefers denjenigen des Unterkiefers analog zu sein scheinen, sei es direct, wie wenigstens scheinbar bei dem *Elephant*, sei es indirect, so dass aussen und vorn an Oberkieferzähnen sich verhält wie innen und hinten an Unterkieferzähnen, wie oft bei *Nagern*.

Bei ihnen sind überdies die Zähne bereits häufig in-

dividualisirt, so dass nicht nur der vorderste und der hinterste in der Reihe eine ihnen speciell zukommende Form besitzen, sondern häufig auch die Zwischenzähne. Auch die Architectur des Gebisses ist diesen zwei sonst so weit aus einander stehenden Ordnungen, den Nagern und den Rüsselträgern, gemeinsam, indem die Backzähne aus einer Anzahl von queren Schmelzriffen bestehen, welche entweder nur an der Wurzel, oder auch am Aussen- oder Innenrand des Zahnes mit einander in loserer oder engerer Verbindung stehen, dergestalt, dass sie ein Zickzackband bilden. Dass diese Querriffe hie und da in quere Höckerreihen zerfallen, wie bei Mastodon, Rattus etc., ändert an dem Typus nichts; auch das nicht, dass einzelne Bänder gelegentlich in Gipfel aufragen, wie etwa bei Arctomys, oder gar durch mehrfache Verbindung der Bänder Einstülpungen entstehen, wie bei Stachelschweinen. Man könnte daher diesen Typus mit dem Namen der *Elasmodonten* bezeichnen. [1])

Alle übrigen Zahnformen bilden einen dritten Typus, der demnach die grosse Mehrzahl der Säugethiere einschliesst, *Linné's* Primates, Feræ, Belluæ (wenigstens z. gr. Th.) und Pecora. Dieser Typus beruht darauf, dass die Unterkieferzähne von denjenigen des Oberkiefers verschieden sind. Beide bestehen zwar aus zwei *Querjochen*, allein dieselben sind an den Oberkieferzähnen durch eine *Aussenwand* verbunden, an den Unterkieferzähnen entweder isolirt oder aber bandartig verbunden, durch halbmondartige Krümmung der Querjoche nach vorn, wobei dann der hin-

[1]) Ich zweifle nicht, dass sich der Typus des Nagerzahns einst auf den beim ersten Anblick davon so verschiedenen der übrigen Säugethiere zurückführen lasse. Das von *Hensel* beschriebene fossile Genus *Pseudosciurus* (Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1856) wird dabei eine wichtige Rolle spielen. Dermalen muss ich aber die Nager ganz aus dem Bereich meiner Betrachtung lassen.

tere Halbmond auf der Aussenseite des Zahnes an den vordern anstossen kann. Da es schwer ist, in Einem Wort die Verschiedenheit der obern und untern Zähne auszudrücken, so gebe ich, nach der Architectur des Gebisses, dieser Gruppe den Namen *Zygodonten*, Jochzähner.

Dass hier neben der Differenzierung der Oberkiefer- und der Unterkieferzähne auch deren Individualisirung den höchsten Grad erreicht, drängte sich so sehr auf, dass man früh in jeder Zahnreihe nicht nur Molaren und Præmolaren, sondern auch einen Reisszahn und so fort unterschied; es geschah dies in ganz berechtigter practischer Absicht, allein man schien darüber hier und da zu vergessen, dass ja ursprünglich alle Zähne jeder Reihe als Derivate des in den hintern Backzähnen in der Regel am treusten bewahrten Typus nachgewiesen werden können. Die Kenntniss des Genus Anoplotherium musste diese Anschauung sogar bis auf sämmtliche Zähne jedes Kiefers ausdehnen; ähnliche Belege lieferten eine ganze Menge erst später bekannt gewordener fossiler Säugethiere (namentlich unter den Anoplotherioiden und Toxodontia). Allein selbst an lebenden Thieren führt das Gebiss mancher Insectivoren, sowie unter den Herbivoren dasjenige einiger Moschusarten zu derselben Betrachtung.

Trotz der Verschiedenheit der ganzen Architectur können nun die speciellen Faltungen des Zahnkörpers ähnliche, d. h. parallele Resultate erzielen bei Elasmodonten und Zygodonten, wie dies Owen schon andeutete, ohne diese zwei Gruppen aus einander zu halten, indem er das Gebiss von Hystrix und Aguti eine Wiederholung des Rhinoceros-Typus nennt, dasjenige von Meriones und Orycteromys mit Hippopotamus, jenes von Dipus mit dem Wiederkäuergebiss vergleicht. [1])

---

[1]) Odontography p. 408.

Diesem angedeuteten allgemeinen Plan der Zygodonten entziehen sich nun auffallender Weise nicht nur einzelne Genera, wie Pteropus, Desmodus unter den Fledermäusen, sondern selbst grössere Gruppen wie die piscivoren Robben; die erstern erscheinen fast als eine Reduction des Insectivorengebisses zu der Einfachheit der Bruta, die letztern als ein Anschluss der Carnivoren an die carnivoren Cetaceen. Allein man darf kaum zweifeln, dass einst gerade diese scheinbaren Ausnahmen, die vom physiologischen Standpunkt aus ganz richtig als Anpassungen der Zahnform an die Nahrung betrachtet werden, eher die eben aufgestellten empirischen Gesetze bestätigen als widerlegen werden.

Alle diese Modificationen des Gebisses im Bereich der placentalen Säugethiere scheinen endlich auf der Linie der Implacentalien ihre besondere Vertretung zu finden.

Der leitende Factor bei allen Modificationen des Zahnbaus liegt in dem eben berührten einfachen physiologischen Zwecke, die Form des Gebisses der jeweiligen speciellen Ernährungsweise in engster Weise anzupassen; und diese Absicht sehen wir hauptsächlich erreicht durch die in verschiedenem Grade und in verschiedener Weise erzielte Menge der Resistenzpunkte der beiden Kauflächen.

Als einfachstes Mittel hiezu dient die Erhebung des Zahnes in Hügel, wodurch nicht nur seine Oberfläche im Allgemeinen vermehrt, sondern namentlich die Ausdehnung der als Resistenzmittel fast allein in Betracht kommenden Schmelzbänder um bedeutendes vergrössert wird.

Bei Fleischfressern, deren obere und untere Zähne grösstentheils wie Scheerenblätter neben einander vorbei gehen, und also die Nahrung zerschneiden oder zerreissen, wirkt dabei stets nur ein kleiner Theil des Zahnes, ja sogar nur der Molaren, unmittelbar auf den gegenüberstehenden Zahn, und entstehen daher Usurflächen, für welche eine

grosse Ausdehnung des Schmelzbandes von Belang sein könnte, entweder gar nicht oder nur sehr spät.

Ausgedehntere Hügelbildung mit reichlicherer Berührung der Kauflächen und daher ausgedehnteren Usurflächen, charakterisirt die Zahnbildung der frugivoren Zygodonten (Primates).

Bei Pflanzenfressern, deren obere und untere Zähne durch seitliche Bewegung des Unterkiefers über einander her geführt werden und also in reichlicher gegenseitiger Berührung stehen, ist diese Oberflächenvermehrung von noch grösserem Belang. Allein dazu kömmt hier überdies eine bei dem Fleischfresser durchweg fehlende Rückstülpung des Schmelzüberzuges in den Zahnkörper hinein, durch welche bei Abtragung des Zahnes die Ausdehnung des fast allein resistenten Schmelzbandes auf sehr einfache Weise verdoppelt wird.

Diese Einstülpung, welche an Schneidezähnen des Pferdes in einfachster Weise verwirklicht scheint, tritt indes an Backenzähnen nicht so direct auf, sondern wird, je nach der Art der Berührung, bei verschiedenen Genera verschieden, gleichsam nur Schritt für Schritt erzielt durch eine einfache Modification des oben beschriebenen wesentlich aus queren Jochen aufgebauten Zahngerüstes der Ungulaten; dergestalt, dass die Querjoche mehr oder weniger halbmondförmig sich umbiegen.

An obern Backzähnen erfolgt diese Biegung nach rückwärts und endet damit, dass sich beide Joche hinten wieder an die Aussenwand des Zahnes anschliessen, von der sie vorn ausgegangen sind; an Unterkieferzähnen biegen sich die Querjoche stets nach vorn um, und rollen sich, da keine Innenwand da ist, schliesslich selbst bis zu auffallenden Graden einwärts.

Von dem Maasse dieser Umbiegung der Querjoche oder

von dem Grade der Halbmondbiegung hängt auch die Ausdehnung, der Raum der kauenden Schmelzbänder ab; oder mit andern Worten, es ist jenes Maass gleichzeitig dasjenige des mechanischen Werthes eines Zahns.

Unter den Omnivoren ist in der Regel der Typus des Carnivors im vordern, derjenige des Herbivors im hintern Theil der Backzahnreihe ausgeprägt, wobei der zygodonte Typus entweder unverändert festgehalten (Tapire) oder durch Auflösung der Joche in Hügelpaare (ähnlich wie bei Frugivoren) modificirt ist (Schweine). Die letzte Bildung führt dann schon bei Hippopotamus, allein in weit höherem Grade bei Mastodon und Proboscidea überhaupt wieder zum elementarern Elasmodonten-Typus zurück.

Beim carnivoren, frugivoren, herbivoren und omnivoren Gebiss ist demnach eine und dieselbe Grundform des Zahnes, ein Allen gemeinschaftliches Gerüst nach verschiedenen Weisen modificirt wieder zu erkennen. Der Nachweis davon ist an obern und untern Molaren von passend gewählten Beispielen nicht schwer; Erinaceus, Didelphys, Procyon wären etwa als solche zu nennen für die erste Gruppe, Lemur für die Primaten, Moschus für den Wiederkäuer, Tapir und Babirussa für den Dickhäuter.

Schwieriger ist allerdings die specielle Verfolgung dieses Grundplans durch die grosse Zahl der Einzelformen hindurch, namentlich da, wo der grössere Theil des Gebisses nur weit modificirte Partikeln dieses Grundplans aufweist, wie vor allem bei Carnivoren. Allein die genaue Vergleichung des Zahntypus von Species zu Species lässt jene Grundform nichtsdestoweniger überall erkennen; und die aufmerksame Vergleichung von Zahn zu Zahn im Gebiss gewisser Genera mit wenig individualisirten Zahnformen, wie vor allem Anoplotherium, Dichodon, Pliolophus, allein unter lebenden Thieren auch Moschus, Erinaceus, Dicotyles, zwingt selbst die am weitesten abweichenden

einzelnen Zahnformen als letzte, obschon nur stufenweise erreichte Ableitungen der Grundform anzuerkennen.

Für die Beurtheilung der Caninen und Incisiven hat diese Generalisation einen sehr untergeordneten rein ideellen Werth. Allein für das Studium der Backzähne trägt diese Anschauung unmittelbare und reichliche Früchte; sie dient als sicherer Wegweiser bei der Untersuchung neuer Formen, als Ausgangspunkt bei deren Vergleichung mit schon bekannten; würde sie auch nur zu einer gemeinsamen Diagnostik und Sprache auf diesem Gebiet führen, so wäre schon dieser Gewinn ein nicht geringer.

Trotz der ursprünglichen Verschiedenheiten von Oberkiefer- und Unterkieferzähnen von Zygodonten verfolgen diese Modificationen in beiden Zahnreihen, wie wir sehen werden, denselben Plan; ich durchgehe diesen Plan in seinen verschiedenen Stufen weniger nach einer streng systematischen Ordnung, da es sich hier nicht um ein Lehrbuch der vergleichenden Odontographie handelt, als in einer Reihenfolge, die sich für den vorliegenden Zweck empirisch praktisch gefunden hat. Obschon die Belegmittel dazu in jedem guten Kupferwerk gefunden werden, als deren vorzüglichste und vollständigste die Osteographie von *Blainville* und der Atlas von *Gervais* immer obenan stehen, so citire ich doch jeweilen zu Handen des Lesers auch die vereinzelten guten Abbildungen, welche bei dieser Untersuchung mit Nutzen untersucht werden können.

1. Oberkiefer.

A. Hintere Backenzähne.

Den Plan des Hufthierzahns in einfachster Form, das mechanische Moment in seinem Minimum bieten die Genera *Tapir*, *Lophiodon* [1]) und *Coryphodon* [2]); wir finden hier eine mehr oder weniger in Hügel sich erhebende *Aussenwand*, von welcher zwei *quere Joche*, das *Vorjoch* und das *Nachjoch*, ziemlich rechtwinklig nach innen abgehen; die letztern sind ziemlich gleichwerthig beim Tapir, während bei Lophiodon und noch mehr bei Coryphodon das Vorjoch das vorwiegende ist, das Nachjoch das geringere, ja bei Coryphodon eigentlich nur aus dem Hinterhügel der Aussenwand gebildet scheint. Zwischen beiden Jochen liegt das vordere *Querthal*, hinter dem Nachjoch die *Bucht* oder das nach hinten offene *hintere Querthal*.

Der Schmelzbänder sind also drei, wovon das äussere longitudinal, während zwei innere mehr oder weniger rechtwinklig davon nach innen treten.

Eine zweite Stufe bilden *Rhinoceros* und *Hyrax*, auch *Nesodon* [3]); wenn dieses letztere nicht etwa dem elasmodonten Typus des Nagers eher als dem zygodonten des Hufthiers angehört. Die Querjoche sind hier schief nach hinten gerichtet und gewinnen also an Länge; ja das Nachjoch zeigt in der Jugend bereits eine ganz deutliche Halbmondbiegung nach hinten; dasselbe Joch sendet überdies verschiedene Seitenzweige aus, wodurch das Schmelzband

---

[1]) *Blainville* Ostéographie. *Gervais* Paléontol. Ferner meine „Eocänen Säugethiere" (Denkschriften d. schweiz. Gesellschaft für Naturwiss. Band XIX, 1862).

[2]) *Hébert* Ann. Sc. nat. 4e Sér. T. VI, 1857.

[3]) *Owen* Philos. Transact. 1853.

noch mehr ausgedehnt wird, und beide Joche schwellen an ihrem innern Ende in starke Kegel oder Innenpfeiler an, welche bei *Chalicotherium* dann fast das ganze Querjoch absorbiren (ein Uebergang zu der vollständigen Auflösung der Querjoche in Hügel bei Paridigitata non ruminantia).

Noch weiter geht *Palæotherium* und *Titanotherium*, indem sich hier beide Querjoche halbmondartig nach hinten biegen. S. unten Fig. 1, Tab. I (wo durchgehends A die Aussenwand, B das Vorjoch, C das Nachjoch bezeichnet). Beide Querthäler werden dadurch mehr oder weniger, doch das hintere in stärkerm Grade, abgeschlossen und halbmondförmig in die Längsrichtung gedrängt. Auf der Höhe der Halbmondkrümmung schwellen beide Joche so sehr an, dass die Verbindung mit der Aussenwand sehr untergeordnet bleibt; namentlich ist dies der Fall beim Nachjoch, das an jungen Zähnen fast ganz von der Aussenwand getrennt ist.

Mit Palæotherium hat gewissermassen die Ausdehnung der Schmelzbänder ihr mögliches Ende, die grösste Ausdehnung erreicht, da die bei Rhinoceros angedeutete Verästlung derselben, so viel wir bis jetzt wissen, auffallend wenig weiter geführt wird.

Dafür sehen wir innerhalb des Umfangs des frühern Cuvier'schen Genus Palæotherium zwei neue Modificationen des Planes auftreten, von welchen die eine dann weiter verwerthet wird in der Reihe der Wiederkauer, die andere in der Reihe der Pferde.

Den Ausgangspunkt für den Typus der Wiederkauer bietet schon Palæotherium curtum und das Subgenus Paloplotherium Owen dadurch, dass sich der Innenpfeiler b als selbstständiger Hügel vom Vorjoch B ablöst [1]). Diese Abtrennung ist noch vollständiger bei *Anoplotherium* (Fig. 2),

[1]) Unangeschliffene Zähne, welche dies schon deutlich zeigen, habe ich dargestellt in Fig. 58 der Eocänen Säugethiere.

wo auch die Halbmondbildung der beiden Joche stärker ausgesprochen ist als bei irgend einer Species von Palæotherium.

Noch vollkommener ist die Halbmondbildung bei *Dichobune* und unsern heutigen Wiederkäuern, welche durch Moschus aquaticus sich eng an Dichobune anschliessen. Kleinere Complicationen des Wiederkauertypus bietet hier die Neigung zur medianen Spaltung der Aussenwand (Alces, Giraffa. Owen Odontogr. Pl. 134, Fig. 6. 7.), sowie die Wiedereinführung der bei Rhinoceros schon erwähnten Verästlung der Querjoche (allgemein bei Cervina, selten bei Cavicornia).

Wichtiger ist das Schicksal des vorderen Innenpfeilers b von Anoplotherium, welcher hier zu der Basalwarze an der Oeffnung des vorderen Querthals reduzirt zu sein scheint, wie dies auch von Owen angenommen worden ist (Odontography p. 532). Doch gilt dies nur für die Bovina, wo diese accessorische Säule fast die ganze Länge des Zahnes einnimmt und deutlich von dem vorderen Halbmond ausgeht. S. unten b, Fig. 4.

Eine andere Bedeutung hat dagegen die in seltenen Fällen selbst eine Säule bildende innere Basalwarze der Cervina x, Fig. 3, sowie die ähnlichen Bildungen, welche zerstreut bei Antilope und nur ausnahmsweise auch bei Ziege und Schaf vorkommen, wovon ich Beispiele an dem aus den Pfahlbauten so reichlich mir zugeflossenen Material sah.

Wir sehen nemlich bei Dichobune [1]) zwar den isolirten Hügel von Anoplotherium noch sehr deutlich, ja bei einer Species ist selbst eine Trennung des hintern Querjochs angedeutet (Eoc. Säugeth. pg. 76), allein diese Tren-

[1]) Eocäne Säugethiere Fig. 77. 79. *Gervais* Fig. 12, Pl. 85.

nung des Vorjochs wird gleichsam wieder zurückgenommen, indem hier offenbar der Innenhügel wieder zum Halbmond wird. Dafür besitzt Dichobune einen Basalwulst, der in eine Mittelwarze an der Oeffnung des Querthales anschwillt, und diese Mittelwarze bildet sich dann stärker aus bei den erwähnten Wiederkauern, vornehmlich den Hirschen, wo sie meist deutlich wie mit zwei Wurzeln von beiden Halbmonden entspringt, und daher auch oft zwei getrennte Usurflächen trägt (x Fig. 3); sie unterscheidet sich auch durch ihre freie Stellung von dem mit dem vordern Halbmond eng vereinigten Säulchen der Bovina. Ein schwacher Basalwulst umzieht übrigens, ähnlich wie bei Dichobune, an kräftigen Exemplaren von Cervus Elaphus nicht selten den ganzen Zahn.

Dass bei Wiederkauern häufig, besonders an jüngern Zähnen, der hintere Halbmond nur mit dem hintern Horn sich an die Aussenwand anschliesst, während das vordere frei auszugehen scheint, kann die Analogie desselben mit dem Nachjoch von Lophiodon nicht stören, da Palæotherium oder auch tiefere Durchschnitte am Wiederkauer selbst das ursprüngliche Verhalten wieder herstellen.

Eine zweite Reihe von Zahnbildungen, welche in den Pferden culminirt, ist dadurch eingeleitet, dass das, was bei Anoplotherium am Vorjoch geschah, sich auch am Nachjoch einfindet. Den ersten Anfang davon gewahren wir, ebenfalls innerhalb des alten Genus Palæotherium, bei *Anchitherium;* beide Querjoche schicken hier auf der Hälfte ihres Verlaufes einen Bogen nach hinten, wodurch beide Innenpfeiler isolirt werden. Wir erwähnten soeben, dass eine Spur dieser Trennung auch bei Dichobune zu finden ist, und ich sah sie selbst an grossen Zähnen von Anoplotherium commune, wo eine kleine selbstständige Spitze auf der Mitte des Nachjoches stand, allein so vorübergehend, dass ihre erst selbstständige Usur bald einschmilzt

in das quere Schmelzband. An Anchitherium ist dies Verhalten von längerer Dauer. [1])

Deutlich ausgesprochen ist dies indes erst bei Pferden, und zwar in nicht sehr verschiedener Art sowohl bei *Equus* als *Hipparion*, wobei auffallender Weise Hipparion dem ihm nach jetziger Kenntniss chronologisch näher verwandten Anchitherium ferner steht als Equus.

An jungen Pferdezähnen ist deutlich, dass die obern Backzähne sich von denjenigen des Anoplotherium in Wahrheit nur durch Ablösung auch eines hintern Innenpfeilers wesentlich unterscheiden. Der noch unangeschliffene Zahn Fig. 5, sowie sein oberflächlicher Durchschnitt Fig. 9 stellen dies dar; noch besser der Keim eines Milchzahnes Fig. 11. Wir finden hier wieder den selbstständigen Innenpfeiler b vom Vorjoch B abgelöst, als Repräsentant des Innenhügels b von Anoplotherium, oder des Innensäulchens b von Bos. Dies wurde auch von frühern Beobachtern anerkannt (Owen Odontography Pg 573). Allein man übersah meist, dass eine ganz ähnliche Innensäule c auch vom Nachjoch sich ablöst (s. bes. Fig. 11); dies finde ich nur bei *Cuvier* bemerkt, der in d. Oss. foss. II, pt. 1, Ed. de 1822, pg. 104 hierüber sagt: Au reste cette forme de couronne, tout en se rapprochant des ruminans, ne s'éloigne pas autant du rhinocéros, qu'ont pourrait le croire; elle peut aussi se réduire à une colline longitudinale externe (Aussenwand) et à deux collines transversales (Querjoche) qui envoient chacune un crochet en arrière.

Die beiden Querthäler, wovon das vordere an jungen Zähnen immer offen ist (Fig. 5. 9. 11, auch an D. 3, Fig. 12), schliessen sich dann in der That zu isolirten Schmelzinseln ab, wie Owen bemerkt (a. a. O. p. 573), allein streng ge-

---

[1]) Eocäne Säugeth. Fig. 59. *H. v. Meyer* Georgensgmünd Taf. VIII. *Leidy* Anc. Fauna of Nebraska Pl. 11.

nommen liegt der Eingang des hintern Thales unmittelbar hinter der Innensäule c und bleibt bis in hohe Altersstufen als offene Bucht am hintern Zahnrand sichtbar bei β, ähnlich der ebenfalls bleibenden Oeffnung α des vordern Querthals. Der Abschluss der hintern Schmelzinsel erfolgt dadurch, dass von der Aussenwand her eine schwache Falte dem Hinterjoch entgegen kömmt, wie schon bei Palæotherium. Wäre dies nicht der Fall, so bliebe das hintere Querthal noch an einer zweiten Stelle offen, unmittelbar an der Aussenwand, wie häufig bei Wiederkauern (1. Fig. 3 Cervus. — Fig. 3, Pl. 134 Odontography Alces).

Führen wir die Analyse des Pferdezahnes zu Ende, so zeigt sich die vollkommene Parallele zwischen Vor- und Nachjoch auch an deren schliesslichem Endpunkt. Beide setzen sich nämlich nach Abgabe des Innenpfeilers b. c (Crochet, Cuvier) noch fort und rollen sich dabei nach aussen und vorn um; dadurch entstehen die zwei Schmelzfalten 2. 2, welche in die Tiefe der beiden Schmelzinseln absteigen und selbst noch an ältern Zähnen sichtbar sind (2. Fig. 8. 9. 11. 12). Allein an derselben Stelle, wo diese Umrollung beginnt, geht auch ein Sporn nach aussen ab (3. Fig. 7. 11. 12); am Nachjoch endet derselbe frei, am Vorjoch schliesst er sich an eine ihm vom Nachjoch entgegenkommende Falte an, wodurch dann das vordere Querthal abgesperrt und in zwei Hälften getrennt wird, wobei, wenigstens bei Equus Caballus, dieselbe Falte überdies immer noch frei in den so abgesperrten Thalausgang hineinragt (3. Fig. 8. 11).

Eine vollkommen gleiche Gabelspaltung der hintern Enden beider Querjoche ist an jungen Zähnen von Cervus virginianus, Alces und mehrern fossilen Hirschen vollkommen deutlich ausgebildet, weniger dagegen bei Cervus Elaphus; ja bei Cervus virginianus geht diese Verästlung selbst fast so weit, wie bei Hipparion gracile, indem jede der

beiden Endfalten sich noch für sich verästelt. Hipparion mediterraneum bleibt dagegen auf der Stufe von Cervus Elaphus, Capreolus und Equus stehen.

Schliesslich finden sich zwei kleine Falten, ebenfalls in den Hintergrund der beiden Thäler oder der beiden Schmelzinseln absteigend, nahe am Ausgangsort der beiden Querjoche; diejenige des Nachjochs ist stets schwach angedeutet; weit stärker diejenige des Vorjochs, welche bis in hohe Altersstufen sichtbar bleibt (4. Fig. 7. 8. 9. 11). Auch diese finde ich bei Hirschen wieder, am deutlichsten beim Reh.

Es geht hieraus hervor, dass nicht nur die beiden Innenpfeiler b. c, sondern auch alle die aufgezählten Schmelzfältchen 1, 2. 2, 3. 3, 4. 4 nicht etwa dem Pferd allein zukommen, sondern häufig wiederholte Eigenthümlichkeiten des zygodonten Oberkieferzahnes sind. Nur das darüber noch hinaus gehende ist generisches oder specifisches Eigenthum der Pferde, und dies reducirt sich bei Equus Caballus auf einen sehr geringen Betrag, auf kleine Kräuselungen der Schmelzbänder namentlich an den Hörnern der beiden halbmondartigen Schmelzinseln.

Eine Stufe weiter als Equus geht nun endlich Hipparion durch weit grössere Isolirung des vordern Innenpfeilers b, während der hintere Innenpfeiler c sich vollkommen wie beim Pferd verhält. Dann erreicht auch die Kräuselung der Schmelzlinien hier höhere Grade als beim Pferd, obschon auch hier wohl zu trennen ist zwischen dem speciellen Eigenthum von Hipparion und dem auch den Hirschen und andern Wiederkauern zukommenden Antheil; an den genauen Zeichnungen, die *Hensel* für Hipparion giebt, lässt sich diese Ausscheidung leicht vornehmen; man sieht dabei, dass alle grösseren Falten den oben auch für die Wiederkauer vindicirten entsprechen, und dass der für das Genus Hipparion bleibende Antheil blos in stärkerer Zick-

zackfaltung dessen besteht, was auch bei Equus schon angedeutet ist.

An sehr abgetragenen Zähnen von Hipparion mediterraneum reducirt sich dies fast auf Null, indem schliesslich fast nur die auch dem Wiederkauer zukommenden Falten zurückbleiben.

Es liegt nicht in dem Plan dieser Arbeit, den zygodonten Zahntypus mit gleicher Einlässlichkeit auch durch seine übrigen Modificationsreihen zu verfolgen. Doch bin ich schuldig seine grosse Ausbreitung, weit über Ungulata und Herbivora hinaus, nachzuweisen.

Am leichtesten ist dies bei den omnivoren Hufthieren, bei welchen die Oberflächenvermehrung nicht durch Verlängerung und Verästlung der Schmelzbänder, sondern durch eine Auflösung des Zahnes in Warzen zu Stande kömmt, welche bei *Phacochœrus* einen kaum zu übertreffenden Gipfel erreicht.

Auffallender Weise finden wir hier wieder eine Anoplotherium-Reihe und eine Anchitherium-Reihe, je nachdem die Auflösung in isolirte Hügel nur das Vorder- oder beide Querjoche betrifft.

Hyracotherium und *Pliolophus* wiederholen die Bildung von Anchitherium, da ihre beiden Querjoche unterbrochen sind. (Owen Trans. Geol. Soc. 2. Ser. Vol. VI. Quart. Journal 1858.) *Rhagatherium* verbindet dann diese Gruppe mit der folgenden. (*Pictet* Vert. du Terr. éocène.)

Hyopotamus entspricht dagegen der Anoplotherium-Reihe durch Unterbrechung des vordern Querjochs bei Integrität des hintern. (Eocäne Säugeth. Fig. 64. 65. *Gervais* Pl. 12 und 32.) Und in dieselbe Rubrik darf man füglich auch die Genera *Chœropotamus*, *Anthracotherium*, *Entelodon* und *Archæotherium* bringen, obschon bei ihnen auch das Nachjoch an seinem Ursprung einen kleinen Höcker trägt, doch von so geringer Bedeutung, dass eine besondere Unterstelle nur

höchst vorübergehend entsteht. (S. darüber die bekannten Tafeln bei *Cuvier*, *Blainville*, *Gervais*, *Owen*, dann *Bayle* Bull. Soc. Géol. 1855, Pl. 22. *Gastaldi* Accad. di Torino 1858, Pl. 8. 9. *Leidy* Anc. Fauna of Nebraska Pl. 8. 9).

Eine dritte Reihe, die wir bisher vermissten, enthält die Gruppe der Schweine. Sie wird eingeleitet durch *Palæochœrus*, welches sich durch Integrität des vordern Querjochs und Auflösung des Nachjochs von der vorigen Reihe unterscheidet. Von den vier Hügeln der obern Backzähne entsprechen die zwei äussern der Aussenwand; von ihr gehen zwei quere Joche ab, wovon das vordere, anfänglich mit continuirlichem Usurstreif, etwa wie bei Rhinoceros rasch zu dem vordern Innenpfeiler führt; das hintere, anhebend in der Mitte der zwei Aussenhügel, ist offenbar unterbrochen und bildet eine niedrige Warze mitten im Zahn, die sich aber schief nach hinten in den hintern Innenhügel fortsetzt. Dies Verhalten finde ich weit deutlicher, als es Fig. 1, Pl. 33 bei *Gervais* und die Originalfigur bei *Pomel* Bull. Soc. géol. 1847 vermuthen lässt, an einem vortrefflich erhaltenen Oberkiefer von Palæochœrus typus aus Aarwangen, den ich in den Verhandl. d. Basler Naturf. Ges. v. Jahr 1861 kurz beschrieben habe.

Dasselbe Resultat ergiebt sich für das Gebiss von *Sus*, *Dicotyles*, *Porcus* und offenbar auch für den wenig modificirten Zahn M. 2 von *Phacochœrus*. Die beiden Querjoche sind an den drei erstgenannten Genera noch gut zu verfolgen; von der Vorderseite der beiden Aussenhügel entspringend, ziehen sie sich sehr schief nach hinten und culminiren in den zwei Innenhügeln, welche bei den lebenden Species von Sus den Aussenhügeln ziemlich gegenüber stehen, dagegen mehr nach hinten gerückt sind bei den tertiären Arten; ein leicht davon zu unterscheidender Basalkranz umzieht den Zahn von vorn an und bildet die accessorische Innenwarze, welche also derjenigen der Hirsche

und nicht etwa der accessorischen Schmelzsäule der Bovina homolog ist.

Von den zwei Querjochen ist nun das vordere offenbar weit weniger unterbrochen als das hintere, das immer die schon bei Palæochœrus erwähnte mehr oder weniger unabhängige Warze mitten im Zahn bildet, welche noch bei hohen Stufen der Abtragung deutlich sichtbar ist. Bei Phacochœrus bleibt sogar diese Mittelwarze nebst dem hintern Innenhügel am längsten von der übrigen Dentinfläche isolirt. S. Fig. 2, Pl. 141. 142 Odontography. Fig. 4. 6. 9, Pl. 34 Philos. Transact. 1850. II.

Ich glaube daher die lebenden Schweine mit Recht in die Reihe von Palæochœrus setzen zu dürfen.

Bei *Hippohyus* und *Hippopotamus* ist die Spur der queren Kanten, welche bei den Schweinen die vier noch aus einander stehenden Zahnhügel verbinden, verloren gegangen durch dichtes Aneinanderlagern, ja gegenseitige mediane Abplattung der zwei Hügelpaare, welche nun nicht mehr deutlich in ein äusseres und ein inneres, sondern nur noch in ein vorderes und ein hinteres gruppirt sind.

Durch *Halitherium* und die lebenden Sirenida schliesst sich dann Hippopotamus an die Reihe der homœodonten Cetaceen an.

Ich bin ausser Stand zu beurtheilen, inwiefern die Bildung von median getrennten queren Kämmen bei Hippopotamus vielleicht als Brücke zu den ähnlich gebildeten Backzähnen von *Mastodon* zu betrachten ist. Allein es scheint, dass wenigstens die vordern, zweiwurzligen und vertical ersetzten Backzähne von Mastodon, und dann in diesem Fall gewiss auch wenigstens der vorderste, zweiwurzlige Backzahn von *Elephas* eine Weiterbildung des Typus der Schweine sei; es würden dann nur die wurzellosen und horizontal vorschreitenden hintern Backzähne, ähnlich wie der letzte von Phacochœrus, dem Typus der Elasmodonten

ähnlich, allein noch keineswegs identisch sein. Sogar der letzte Backzahn von Elephas indicus ist von der Grundform, wie sie etwa bei Lophiodon vorliegt, kaum weiter entfernt, als der so sehr carnivore Eckzahn von Lophiodon selbst; und dass letzterer eine Reduction des vierwurzligen und cubischen Backzahnes sei, darüber lässt das Gebiss von Anoplotherium, Dichodon, Rhagatherium etc. keinen Zweifel.

Es scheint auf den ersten Blick zu weit gegriffen, wenn man das Zahnsystem der *Carnivoren* von dem soeben durchgegangenen Plan, der bei Herbivoren in so mannigfaltiger Weise durchgeführt ist, ableiten will; allein dennoch finden sich der Verbindungsfäden so viele, dass man an einer solchen directen Formverwandtschaft nicht zweifeln kann. *Owen* hat schon auf die Analogien zwischen Chœropotamus und plantigraden Carnivoren hingewiesen (Odontography pg. 554); allein es scheint mir, dass sämmtliche omnivoren Ungulaten eine Mittelstufe bilden zwischen den typischen Herbivoren und den typischen Carnivoren, in welterer Linie zwischen Ungulata und Unguiculata. Die Bildung der Prämolaren, Caninen, Incisiven bei der grossen Abtheilung der Schweine ist ein kräftiger Beleg hiefür. Allein auch die Molaren dieser Thiere lassen sich nicht schwer nach den Höckerzähnen der Fleischfresser hin verfolgen.

Den Uebergang vermittelt zunächst, wohl noch besser als die heutigen Omnivoren, die in mehrfacher Beziehung interessante Gruppe von Adapis, Aphelotherium, Rhagatherium, Chasmotherium. An Adapis vor allem finden wir bereits die obern Molaren ausgezeichnet durch sehr bedeutende Reduction des hintern Innenpfeilers und durch starke Abtrennung des vordern Innenpfeilers, der sich schliesslich zu der mehr oder minder scharfkantigen Aussenwand verhält wie ein innerer stumpfer Talon. Gerade hierin liegt aber der Charakter der oberen Höckerzähne von Carnivoren; dieselben besitzen die zweigipflige Aussenwand und

den vordern Innenpfeiler des Hufthiers (den abgetrennten Hügel b von Anoplotherium) in wohl ausgebildetem Masse, allein daneben auch noch, nur auf weit geringere Dimensionen reducirt, den hintern Innenpfeiler; wie an Procyon, Nasua, allein auch noch am Hund sehr deutlich ist.

Bei Vergleichung der obern Backzähne von Procyon und Rhagatherium kann man sich der Parallelisirung der beiden Innenhügel des einen mit denjenigen des andern Genus nicht entziehen; und von Procyon führt dann eine weitere Reduction des hintern Innenhügels und eine Verstärkung des Basalwulsts bald zu Canis und übrigen Carnivoren.

Für die *Insektenfresser* und die insektenfressenden *Fledermäuse* ist derselbe Nachweis etwa an Erinaceus und Vespertilio nicht schwer zu leisten, und die letzten führen dann sogleich weiter zu den Makis unter den *Primaten* und bis zum *Mensch;* die Backzähne von Lemur sind im Wesentlichen nur durch die zwei Basalansätze der Innenseite von denjenigen von Vespertilio und selbst von Sorex verschieden. Dagegen entbehren sowohl die grabenden, d. h. die Insektenfresser im engern Sinn, als die flatternden, sowie auch die Makis des bei den frugivoren Affen und beim Mensch erst wieder auftretenden hintern Innenpfeilers. Allein wie dieser Zahntheil beim Carnivor überhaupt sehr schwach angedeutet war, so finden wir ihn auch nur als kleinen Anhang der hauptsächlich aus Aussenwand und vorderm Innenpfeiler bestehenden Zahnkrone bei höhern Affen und beim Mensch. Doch giebt es bekanntlich sowohl platt- als schmalnasige Genera, bei welchen die Zahnkrone aus vier ziemlich symmetrisch ausgebildeten Hügeln aufgebaut ist.

B. Vordere Backenzähne.

Währenddem die Zähne zweiter Zahnung bei den Nagern sich nur insofern von denjenigen einmaliger Bildung unterscheiden, als sie, entsprechend ihrer Stellung am vordern Ende der Zahnreihe, häufig eine ähnliche Reduction (z. B. Arctomys) oder wenigstens eine keilförmige Verjüngung des Typus der Mittelzähne darstellen (z. B. Castor), wie dies hier und da der hintere Schlusszahn in umgekehrter Weise thut, ist eine Formverschiedenheit zwischen Molaren und Ersatz-Prämolaren bei zygodontem Zahnsystem bekanntlich weit häufiger.

Cuvier und *Owen* unterschieden in dieser Beziehung unter den Hufthieren zwei Gruppen, wovon die eine, etwa durch das Pferd belegt, durch Gleichförmigkeit sämmtlicher Kieferzähne des erwachsenen Alters sich auszeichnet, während in der andern, wie dies die Wiederkauer zeigen [1]), die Ersatzzähne Hälften ihrer Vorgänger oder auch von Molaren darstellen; und schon früh wurde die für die Palæontologie so werthvolle Uebereinstimmung bemerkt, welche zwischen diesem Verhalten der Zahnform und der Bildung von Hand und Fuss besteht; die erste Abtheilung schien die Hufthiere mit unpaarigen funktionellen Fingern, die zweite die paarigfingrigen zu enthalten. [2])

Dehnen wir nach obiger Betrachtung den zygodonten Zahntypus über die Grenze der Ungulata aus, so muss auch das Verhalten von Molaren zu den Prämolaren berücksichtigt werden.

Eine eben so einlässliche Nachweisung des Schicksals der typischen Constituentien des Backzahns durch die Reihe der Vorderzähne ist hier überflüssig, da uns, wie früher

---

[1]) *Cuvier* Oss. foss. IV, 7.

[2]) *Owen* Art. „Teeth" Todd's Encyclop.

bemerkt wurde, die Analyse des Gebisses bei Anoplotherium, Dichodon, Nesodon etc. eine ununterbrochene Modification eines und desselben Zahntypus von dem hintersten Backzahn bis zum vordersten Schneidezahn in einer Weise vor Augen führt, welche an sich schon den tiefen Eindruck hinterlassen muss, dass auch hier ähnliche Gesetze der Oeconomie und Harmonie walten, wie sie seit dem morphologischen Studium der Blattkreise von Blumen in einer grossen Zahl von Fällen nachgewiesen worden sind, wo Organe von identischer Structur — sei nun ihre Form oder Function noch so verschieden — bei grösserer Anzahl auf Einen Organismus sich ausgestreut fanden.

Wir können uns daher begnügen, die Gruppen anzugeben, in welchen die Præmolaren entweder mit den Molaren identisch sind, oder durch das Fehlen dieser oder jener Bestandtheile des ursprünglichen Budgets davon abweichen.

1. Eine **erste Reihe** bilden die Genera mit **identischer Zusammensetzung von Molaren und Præmolaren.** Besitzt auch dabei immer jeder Zahn kleine individuelle Eigenthümlichkeiten, welche ihm seine bestimmte Stelle in der Zahnreihe zuweisen, so folgen doch alle wesentlich demselben Typus, und selbst die davon scheinbar entferntesten, wie in den meisten Fällen der vorderste, stellen nur weit gehende Reductionen eines ganzen Backzahnes dar. Es enthält diese Reihe nur vier noch heute lebende Genera, *Tapirus*, *Hyrax*, *Rhinoceros*, *Equus*.. Allein nur bei den drei ersten lässt selbst P. 4 noch alle wesentlichen Zahntheile erkennen, während dieser Zahn bei dem Pferd ausserordentlich verkümmert ist.

Unter den fossilen Genera gehören hierzu *Palæotherium* (wahrscheinlich mit allen seinen Unterabtheilungen) nebst *Hipparion*.

Da bei den erwähnten lebenden Genera auch die **Milch-**

zähne dem Plan der bleibenden Zähne folgen, und sich nur durch gestrecktere Gestalt und etwas unregelmässigere Bildung, namentlich im vordersten Milchzahn (Reduction am Oberkiefer, grosse Ausdehnung am Unterkiefer) von letztern unterscheiden, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass dies auch bei den zu dieser Reihe gehörigen fossilen Geschlechtern der Fall sein werde. Eine auffallende Abweichung zwischen Milchzähnen und bleibenden Zähnen bieten nur die Pferde, indem bei ihnen häufig die Milchzähne des Unterkiefers Basalwarzen besitzen, welche den Molaren und Præmolaren abgehen. Nichtsdestoweniger gilt im Allgemeinen für diese ganze Reihe der kurze Ausdruck M = P = D.

Eine fernere Reihe bilden die Formen mit **reducirten Præmolaren**. Sie umfasst alle übrigen Zygodonten; allein diese Reduction ist auf sehr verschiedene Weise erreicht.

2. Bei einer **zweiten Gruppe** verkümmert nemlich in den Præmolaren das hintere Querjoch der Molaren, und jene bestehen wesentlich nur aus der Aussenwand und dem vordern Innenhügel. Unter den heutigen Genera ist diese Gruppe vertreten durch die *Schweine*. Hier sehen wir bei *Dicotyles* am letzten Prämolarzahn die hintere Zahnhälfte noch vollkommen ausgebildet, wenigstens bei Dicotyles labiatus, schon weniger bei Dic. torquatus; allein die vordern Zähne zeigen, namentlich bei letzterer Species, den hintern Zahntheil in seiner Innenhälfte immer mehr reducirt, bis endlich am vordersten Zahn selbst der vordére Innenhügel fast gänzlich fehlt. Dicotyles labiatus nähert sich also mehr der Gruppe von Rhinoceros und Pferd, Dicotyles torquatus mehr den Wiederkauern. [1]) Genauer ausgedrückt bestehen

[1]) Auf diesen Unterschied zwischen beiden Arten Dicotyles machte ich aufmerksam in dem Aufsatz über lebende u. fossile Schweine

also die Præmolaren von Dicotyles aus seitlich comprimirten Molaren, wobei indes zuerst der hintere Innenhügel, und erst an P. 3 von Dic. torq. auch der vordere Innenhügel mit der Aussenwand verschmilzt.

Bei *Sus* ist es schwerer zu entscheiden, welcher Zahntheil den Prämolaren fehlt; allein venn man viele Gebisse in verschiedenen Altersstufen untersucht, so überzeugt man sich, dass der hinterste Præmolarzahn die ganze Aussenwand besitzt nebst dem vordern Innenhügel. An den weiter vorn in der Reihe stehenden Zähnen schwindet dann auch dieser, und ist der hintere Basalwulst dann um so stärker entwickelt.

Eigenthümlich verhält sich in dieser Beziehung das Schwein von Berkshire, das beiläufig gesagt mit der von *Gray* und *Bartlett* aufgestellten japanischen Art, Sus plici-ceps, identisch zu sein scheint, [1]) indem hier der letzte Præmolarzahn auffallend stark verkürzt und die hintere Zahnhälfte fast ganz unterdrückt ist; noch mehr ist dies der Fall bei *Porcus*, dessen vorderster Backzahn dann endlich nur noch aus einer comprimirten Zacke besteht, die wesentlich aus der Aussenwand gebildet ist. Auch *Phacochœrus* gehört hieher, wie P. 1 uns zeigt, während an den vordersten Zähnen die Aussenwand in Warzen zu zerfallen scheint. Für *Hippopotamus* unterliegt dies keinem Zweifel.

Unter den fossilen Genera gehört dahin die ganze Gruppe der *Lophiodonten*, ferner die Genera *Hyracotherium*, [2]) *Rhagatherium*, *Pliolophus*, dann *Anthracotherium*, *Hyopotamus*,

---

Basler Verhandl. 1857, Heft IV. Was ich dort Talon nannte, besteht eben aus der rudimentären Hinterhälfte des Zahns und dem vordern Innenhügel.

[1]) Proc. Zool. Soc. London 1861, p. 263. Ann. and Magaz. of Nat. Hist. May 1862, p. 411.

[2]) Mit Ausschluss von Hyracotherium siderolithicum *Pictet* Vertébrés du Terrain éocène Pl. IV, wenn nicht die daselbst ab-

Chœropotamus, *Palæochœrus*, *Agriochœrus*, *Archæotherium*, *Entelodon*, *Adapis*, sowie wahrscheinlich noch eine Anzahl mit den vorigen verwandte Genera, deren obere Backzähne noch nicht bekannt sind.

Eine höchst auffallende Ausnahme scheint in dieser langen Reihe nur *Coryphodon* zu bieten, wo nach der Darstellung von *Hébert* [1]) die Prämolaren aus der hintern Hälfte der Molaren aufgebaut sind. Allein es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass auch hier die Prämolaren doch das vordere Querjoch der Molaren nebst deren Aussenwand enthalten, und also auch Coryphodon in die Rubrik der Lophiodonten gehöre.

Die Bildung der **Milchzähne** des Oberkiefers scheint bei der eben besprochenen Gruppe in einer sehr eigenthümlichen Weise von derjenigen ihrer Ersatzzähne abzuweichen. Der hinterste Milchzahn ist hier häufig, vielleicht selbst durchgehend, eine Wiederholung von Molaren, so bei den lebenden *Schweinen* und beim *Flusspferd;* allein auch unter fossilen Thieren bei *Lophiodon* (Eocäne Säugeth. Fig. 40. 45—47), *Anchilophus* (*Gervais* Pl. 35, Fig. 18). In den vordern Milchzähnen schwindet, wenigstens beim Schwein und Flusspferd, zuerst der vordere Innenhügel (an D. 2), dann auch der hintere Innenhügel (an D. 3), und verschmelzen gleichzeitig die beiden Aussenhügel in eine einzige Zacke, so dass die zwei vordersten Milchzähne der Aussenwand von Molaren entsprechen.

3. Eine **dritte Reihe** wird eingeleitet durch *Anoplotherium*. Der hinterste Prämolarzahn bildet hier einen einfachen geschlossenen Halbmond (vergleiche unten Fig. 13, P. 1 dextr. mit Fig. 2, M. 1 dextr.); man sollte glauben,

---

gebildeten zwei vordersten Zähne des Oberkiefers Milchzähne sind, was nicht wahrscheinlich scheint.

[1]) Ann. Sc. nat. 4. Sér. T. VI.

dass er dem ähnlich ausgebildeten, d. h. dem hintern Halbmond seines Nachbars M. 1 entspreche; allein diese Deutung wäre offenbar unrichtig. Der Zahn P. 1 entspricht vielmehr hauptsächlich der vordern Zahnhälfte von M. 1, denn er besitzt den abgelösten Innenpfeiler b dieser Hälfte, wenn auch nur in der sehr reducirten Form eines nach vorn und innen absteigenden Sporns oder Schmelzkante b. Fig. 13. Die hintere Hälfte von M. 1 ist an P. 1 unterdrückt bis auf eine ganz geringe Spur, die nur noch eine Art von Basalwulst darstellt. C. Fig. 13. — Weit stärker ist dieser rudimentäre Halbmond ausgebildet an dem zweitletzten Prämolarzahn (C. Fig. 14), sowie an dem drittletzten (Fig. 2, Pl. XLVI der Oss. foss.). Dabei scheint die Aussenwand, wenn auch sehr verkürzt, doch in ihrer Gesammtheit in diesen Zähnen vertreten zu sein, da sonst ihre an allen Prämolaren sichtbare Mittelkante, welche ja in den beiden Hälften der Aussenwand von Molaren vollständig fehlt, keine Erklärung fände.[1]) Ein ähnliches Ergebniss bietet Anoploth. (Chalicotherium) sivalense. (*Falconer* Proc. Geol. Soc. 1856) und Anoploth. grande (*Blainville* Anopl. Pl. III).

Obgleich an Volumen und Form Molarhälften entsprechend, sind daher die Prämolaren von Anoplotherium nichts-

---

[1]) In Pl. XI der Oss. foss. III, Fig. 3 stellt K denselben Zahn dar, wie unsere Fig. 13. Der Sporn b, das Rudiment des isolirten Innenpfeilers an M. 1 ist gut dargestellt, wie auch der scheinbare Basalwulst. Allein dazu steigt eine Falte in die Mitte des Zahns hinab, welche ich an Originalien bisher noch nicht gesehen habe. Sie scheint die Anwesenheit eines hintern Halbmonds zu bestätigen; um so mehr wäre also auch in den Prämolaren die ganze Aussenwand repräsentirt. In Fig. 6 derselben Cuvier'schen Tafel, welche P. 1 sin. darstellt, fehlt indes jene Innenfalte, erscheint aber wieder in Fig. 6, Pl. IX (P. 2 oder 3 sup. dext.)

destoweniger wesentlich aus Aussenwand und Vorjoch von Molaren gebildet, mit unterdrücktem Nachjoch; nach vorn hin dominirt dann die Aussenwand fast ausschliesslich, bis endlich im vordersten Backzahn und den davon nur durch Reducirung der einen Wurzel verschiedenen Caninen und Incisiven alle Spuren der beiden Querjoche unterdrückt sind.

Noch concentrirter erscheint wenigstens der hinterste Prämolarzahn bei *Xiphodon*, *Amphitragulus*, *Oreodon*, sowie bei einer grossen Zahl unserer heutigen Wiederkauer, namentlich den Cavicornia.

Allein auch hier wäre eine Vergleichung von Prämolaren mit Hälften von Molaren unrichtig; den Schlüssel zur richtigen Beurtheilung des gegenseitigen Verhältnisses geben namentlich die *Hirsche*.

Wie in der grossen Mehrzahl der Hufthiere ist auch hier der hinterste Ersatzzahn, P. 1, der relativ kürzeste der ganzen Oberkieferreihe, ja in dem vorliegenden und vielen andern Fällen ist dieser Zahn selbst der absolut kürzeste und scheint wirklich einem halben Molarzahn durchaus gleichwerthig zu sein. Untersuchen wir indes einen solchen Zahn im unverletzten Zustand, bevor er das Zahnfleisch durchbrochen hat, so sehen wir auch hier, dass er einem vollständigen Molarzahn entspricht, an welchem nur die hintere Hälfte sehr reducirt und mit der vordern verschmolzen ist.

Ein solcher Zahn, P. 2, ist unten in Fig. 15 dargestellt, und zwar aus derselben rechten Seite des Oberkiefers, wie der Anoplotheriumzahn Fig. 13, so dass also die directe Vergleichung möglich ist, sowie auch mit dem Molarzahn (M. 2) desselben Thieres, Cervus Elaphus, der in Fig. 3 dargestellt ist. Hier finden wir, dass die Aussenwand des Prämolarzahns Fig. 15 allerdings zum grössern Theil der vordern Hälfte der Aussenwand von Fig. 3 entspricht, und auch deren Mittelkante trägt; allein das hin-

tere Drittheil der Aussenwand in Fig. 15 entspricht der hintern Zahnhälfte von Fig. 3 und besitzt auch, obschon nur sehr schwach angedeutet, eine Mittelkante. Eine vorstehende Schmelzkante bezeichnet auf der convexen (innern) Seite der Aussenwand genau die Grenze zwischen den beiden ursprünglichen Zahnhälften.

Noch deutlicher ist diese Concentrirung der beiden Hälften von Molaren auf der Innenseite des Zahns. Auch hier ist der vordere Halbmond von Molaren durch die vordern zwei Drittheile des scheinbar einzigen Halbmonds des Vorderbackzahns repräsentirt, während das letzte Drittheil dem hintern Querjoch angehört. Von den zwei Schmelzfalten, welche in die ungetheilte Höhlung des Zahns hinabsteigen, gehört die grössere und hintere dem Nachjoch an, als dessen vorderes Horn, die kleinere und vordere dem Vorjoch; sie entspricht der ähnlichen Falte in der Vorderhälfte des Molarzahns, deren Natur oben erörtert worden ist. Die genaue Grenze zwischen vorderer und hinterer Hälfte ist auf der Innenseite des Zahns bezeichnet durch eine scharfe Kante, welche den Zahnrand erreicht mitten zwischen den zwei soeben genannten Schmelzfalten.

An den noch weiter nach vorn stehenden Prämolarzähnen der Hirsche findet sich dann an der Stelle, wo die kleine accessorische Schmelzfalte der vordern Zahnhälfte anhebt, der vordere Halbmond eingeknickt und selbst mit der Aussenwand verbunden, so dass der trügerische Eindruck entsteht, als ob hier die Innenseite des Zahns in einen vordern kleinern und einen hintern grössern Halbmond zerfalle. So bei Cerphus Elaphus und noch täuschender bei Oreodon Culbertsoni (Leidy Fauna of Nebraska Pl. III, Fig. 1).

Auch das Verhalten der Wurzeln von Prämolaren spricht für die obige Deutung dieser Zähne. Es gilt also als Resultat für sämmtliche Wiederkauer, dass ihre Prä-

molaren nicht etwa ausschliesslich, sondern nur vorzugsweise den vordern Hälften der Molaren entsprechen, während die hintern Hälften der letztern reducirt als undeutlich abgegrenzter Anhang der Vorderhälften erscheinen.

Zur Darlegung dieser Verhältnisse wurde absichtlich ein leicht zugängliches Object, das Gebiss vom Hirsch benutzt. Allein einen noch deutlichern Beleg für die obige Anschauung liefert *Moschus moschiferus*, wo der hinterste Prämolarzahn, obschon im Verhältniss zu Molaren nicht weniger verkürzt als bei Cervus, doch noch weit merklicher die gesammte Aussenwand von Molaren enthält, indem auch die hintere Mittelkante sehr deutlich ist.

Die javanischen Moschusarten, sowie höchst wahrscheinlich auch das senegambische Moschusthier, dessen Ersatzgebiss ich nicht kenne, weichen dann insofern von der Art des asiatischen Continentes ab, dass nur der hinterste Prämolarzahn noch dem heutigen Wiederkauertypus folgt; die zwei vordersten Prämolaren bilden schneidende Zacken wie bei Anoplotherium und wie bei diesem wesentlich nur aus der Aussenwand von Molaren gebildet, vielleicht mit angeschmolzenen Theilen des Vorjochs; im letzten Fall wären diese Zähne auch den vordern Prämolaren der Schweine gleich gebildet.

Die Uebereinstimmung, welche im Verhalten von Prämolaren bei Anoplotherien und heutigen Wiederkauern sich ergab, ist in dem Milchgebiss dieser Thiere weit weniger scharf ausgesprochen. *Anoplotherium*, *Dichobune*, *Moschus aquaticus* und *Kanchil* verhalten sich nemlich in Beziehung auf das Milchgebiss vollkommen wie die Schweine. Das kleine Moschusthier von Sierra Leone bietet hier den Ausgangspunkt für die Beurtheilung der wenig bekannten Milchbezahnung von Anoplotherioiden. Der Schädel, der mir von jenem merkwürdigen heutigen Wiederkäuer vorliegt, sowie ein Schädel gleichen Alters von Moschus (Tragulus)

Kanchil aus Java, besitzt im Oberkiefer fünf sichtbare Zähne, den hintersten erst im Durchbruch begriffen; im Unterkiefer ebenfalls fünf, allein oben und unten mit einer schon sichtbaren Alveole eines hintersten sechsten Zahnes. Der drittvorderste Zahn des Unterkiefers erweist sich durch den Besitz zweier Halbmonde sofort als hinterster Milchzahn und lässt nach seiner Stellung zu der Zahnreihe des Oberkiefers auch mit Sicherheit den hintersten Milchzahn des letztern erkennen; eine Vergleichung mit Hirschschädeln gleichen Alters sichert die Beurtheilung vollends und zeigt, dass auch Moschus aquaticus an beiden Kiefern drei Milchzähne besitzt. Der hinterste derselben entspricht vollkommen einem Molarzahn, mit dem kleinen aber höchst wichtigen Unterschied, dass er auf dem vordern Querjoch einen kleinen Zwischenhügel besitzt, der nur um weniges enger mit dem Innenpfeiler dieses Joches verbunden ist, als an dem entsprechenden Zahn im Milchgebiss von Anoplotherium secundarium (Oss. foss. III, Pl. LVIII, Fig. 6. Pl. XLIV, Fig. 5. Pl. XLVII, Fig. 13), der, wie wir sehen werden, im Cuvier'schen Text p. 396 unrichtig als M. 1 bezeichnet ist.

Der zweite Milchzahn von Moschus aquaticus ist von dreieckiger Gestalt und besteht aus einer durchaus normalen Hinterhälfte eines Molarzahns und aus einer in die Längsachse des Kiefers gestellten Vorderhälfte; er besitzt eine sehr lange schneidende und zweizackige Aussenwand, deren vorderstes Drittheil beurtheilt werden könnte als ein vorderes Querjoch, das statt nach innen, nach vorn gewendet ist, allein wohl richtiger als eine stärkere Ausbildung der bei Molaren nicht fehlenden vordersten Schmelzfalte der Aussenwand angesehen wird, so dass das vordere Querjoch diesem Zahn in Wahrheit abgeht, vollkommen wie beim Schwein. Der vorderste Milchzahn besitzt nur eine dreizackige Aussenwand, mit welcher ein rudimentäres

Nachjoch so eng verbunden ist, dass seine Usurfläche mit derjenigen der Aussenwand vollständig verschmilzt, wiederum entsprechend dem analogen Zahn im Milchgebiss des Schweines.

Moschus (Tragulus) Kanchil folgt bis ins Einzelste dieser Darstellung.

Durchaus dasselbe Verhalten finden wir nun in den angeführten Abbildungen des Milchgebisses von *Anoplotherium secundarium* und in dem von *Blainville* abgebildeten, aber sehr unrichtig beurtheilten Schädel von *Dichobune leporina* (Anoploth. Pl. VI) [1]), welcher sich in der gleichen Altersstufe befindet, wie unser Schädel von Hyemoschus und Tragulus, und sich von dem letztern lediglich durch den Besitz eines fernern, vordersten Milchzahnes D. 4 unterscheidet, der noch mehr comprimirt ist, als D. 3 von Hyemoschus. Da nun D. 4 bei Dichobune leporina durch eine kleine Lücke von D. 3 getrennt ist, so lassen die Cuvier'schen Abbildungen von Anoploth. secundarium im Zweifel, ob diese Species einen vierten Milchzahn besass; sollte dies nicht der Fall sein, so entspricht das Milchgebiss dieser Species so vollkommen demjenigen der genannten Moschusarten, dass ein Paleontolog durchaus gerechtfertigt wäre, welcher, fände er das letztere fossil, es einer kleinen Anoplotheriumart zuschreiben würde; die erwähnte Cuvier'sche Abbildung Pl. LVIII, Fig. 6 ist in der That eine treue, etwas vergrösserte Darstellung des Milchgebisses von Moschus aquaticus.

Da nun auch das Milchgebiss des Unterkiefers des senegambischen Wiederkauers demjenigen der verglichenen Species von Anoplotherium durchaus gleich ist, und überdies durch *Falconer* und *Cautley* bekannt ist, dass auch das

---

[1]) Der Text, Anopl. pg. 59, schreibt dies Gebiss einem erwachsenen Thiere zu.

Skelet des erstern im Bau der Extremitäten mit Anoplotherium übereinstimmt,[1]) so liegt uns hier in ähnlicher Weise, wie dies mehrere fossile Säugethierformen thun (*Merychippus Leidy* etc.), unter lebenden Thieren ein Fall vor, wo Typen, welche sonst nur in historisch weit aus einander stehenden Formen bekannt waren, in dem Entwicklungsplan Einer Species vereinigt sind, denn die Molaren von Moschus aquaticus entsprechen den Molaren heutiger Wiederkauer und nicht denjenigen von Anoplotherium und Dichobune. *Agassiz* hat solche Typen synthetische genannt, allein während er dieselben theilweise auch gleichzeitig prophetische nennt, weil sie Combinationen enthalten, welche erst später in ihren einzelnen Theilen besonders verwirklicht werden, bieten Moschus aquaticus, Merychippus etc. Beispiele von umgekehrtem, nicht prophetischem,

---

[1]) Dies bezieht sich indes nur auf den Metacarpus, nicht aber auf den Metatarsus, und noch weniger auf Carpus und Tarsus, welche letztern bei dem erwachsenen Hyemoschus durchaus wie beim Wiederkauer gebaut sind. Allein man sollte glauben, dass in der Periode, welche das beschriebene Milchgebiss uns darstellt, auch der Metatarsus und das Os scaphocuboideum getrennt waren; um so auffallender ist es, dass dem nicht so ist; an dem Skelet von Tragulus Kanchil, welchem der benutzte Schädel mit Milchgebiss angehört, verhält sich Tarsus und Metatarsus schon mehr wiederkauerartig als an der allem Anschein nach erwachsenen Extremität von Hyemoschus, welche Blainville abbildet (Anoploth. Pl. IV). Die zwei mittlern Metatarsalknochen sind nur an ihrem untern Ende noch schwach getrennt, ähnlich wie etwa beim Lama, und der Tarsus besteht in Wahrheit nur aus drei Knochen, Calcaneus, Astragalus und einem dritten, der schon jetzt eine vollständige Verschmelzung von Scaphoideum, Cuboideum und einem oder vielleicht zwei Cuneiformia darstellt, ein Scapho-cubo-cuneiforme, welches überdies alle Lust zeigt, auch mit dem Metatarsus eine unbewegliche Verbindung einzugehen.

sondern memorativem Charakter, unzweideutige Erinnerungen an eine Stammform.

Das eben geschilderte Verhalten an Hyemoschus und Tragulus lässt nun umgekehrt und, wie mir scheint, mit vollständiger Sicherheit auf die verglichenen Anoplotheriumarten zurück schliessen, und bestätigt die Bezeichnung des hintersten Zahnes in den angeführten Abbildungen bei Cuvier als D. 1 und nicht als M. 1. Ebenso ist es wohl gestattet anzunehmen, dass auch die übrigen Anoplotherium-Arten nebst Xiphodon sich in dieser Beziehung gleich verhalten werden wie Anoplotherium secundarium, wenn überhaupt diese Species nicht, wie mir äusserst wahrscheinlich scheint, nur den Jugendzustand von Anopl. commune darstellt (der Unterschied beruht schliesslich nur in der grossen Annäherung der zwei vordern Innenspitzen an den untern Backzähnen von A. secundar.), eine Annahme, die bekanntlich schon Blainville aufgestellt hat, der auch (in Pl. II, Anoplotherium) den Unterkiefer von Anopl. secundarium Cuv. nebst dem jugendlichen Unterkiefer von Anopl. comm. Cuvier unter dem gemeinsamen ersten Namen zusammenstellt.

Die übrigen Wiederkauer der Gegenwart (sowie ohne Zweifel auch die ganze Zahl der ihnen ähnlichen fossilen Wiederkauer) haben anders gebildete Milchzähne. Am deutlichsten sehen wir hier wieder beim *Hirsch*, dass seine Milchzähne den Molaren gleich gebildet sind und also aus zwei wohlausgebildeten Zahnhälften bestehen; nur der vorderste Milchzahn weicht hievon insofern ab, als an ihm die hintere Zahnhälfte etwas verkümmert und mit der ungestört entwickelten vordern inniger verbunden ist, ohne indes dabei irgend einen ihrer wesentlichen Theile zu verlieren; auch ist diese Verkürzung von D. 3 oder die Verkümmerung seiner Hinterhälfte weit geringer als etwa an P. 1, selbst geringer als an P. 3, welchem er sonst sehr ähnlich

sieht. — Grösser ist dagegen die Verkürzung von D. 3 auf Kosten seiner Hinterhälfte bei *Cavicornia;* und erreicht ein Maximum bei den *Camelidæ*, vor allem bei dem Lama, dessen vorderster Milchzahn demjenigen von Hyrax ähnlich genannt werden kann, wie denn überhaupt also die grosse Mehrzahl der Wiederkauer in Beziehung auf die Bildung der Milchzähne sich den sogenannten Pachydermen oder besser den unpaarigfingrigen Hufthieren durchaus gleich verhält.

Kehren wir zur Bildung der Ersatzzähne zurück, so findet das bei den Hufthieren erreichte Ergebniss reichliche Anwendung auf die Præmolaren der *Fleischfresser.*

An *Erinaceus* ist der Uebergang von vierhöckrigen Molaren zu schneidenden oder kegelförmigen Præmolaren und weiterhin zu den noch einfacheren Caninen von Carnivoren eben so allmählig durchgeführt, wie bei Anoplotherium. P. 1 hat noch den vollen Inhalt der Molaren, P. 2 entbehrt des hintern Innenhügels, P. 3 und 4 haben nur noch eine Aussenwand; und ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei Fledermaus und Spitzmaus.

Unvermittelter ist der Uebergang bei den eigentlichen *Feræ*, deren Præmolaren nur aus der Aussenwand bestehen, an welcher dann die zwei Hügel meistens in einer einzigen Zacke vereinigt sind. Doch haben hier noch die Plantigraden den Innenhügel am letzten Præmolarzahn, wie namentlich an *Procyon* sehr deutlich sichtbar ist.

Unter den *Primates* verhält sich Lemur wie die Insectivoren, während den eigentlichen Affen der hintere Innenhügel langsamer schwindet. Allein noch beim *Mensch* besteht der Præmolarzahn aus der ganzen, wenn auch concentrirten Aussenwand und dem vordern Innenhügel.

Es ergiebt sich hieraus der schon oben erreichte Schluss, dass streng genommen nur zwei Reihen von Præmolaren aufzustellen sind

erstlich unverkümmerte Præmolaren, wie etwa bei Rhinoceros und Pferd,

zweitens reducirte Præmolaren bei der grossen Mehrzahl der Zygodonten, und zwar wird hier unter allen Bedingungen das hintere Querjoch zuerst von der Reduction betroffen, entweder so, dass es gleich zum grössten Theil aufgegeben wird, während das Vorjoch wenig verändert stehen bleibt (Omnivoren) oder so dass es mit dem Vorjoch verschmilzt (Wiederkauer).

Bei Insectivoren und Frugivoren wird erst der hintere und dann oft selbst auch der vordere Innenhügel aufgegeben. Bei ausschliesslichen Carnivoren erfolgt endlich diese Reduction der Innenhügel fast plötzlich.

Die Aussenwand ist somit der einzige constante Theil des Zahns, der durch die gesammte Zahnreihe hindurch erhalten bleibt, allein in den Præmolaren meistens rasch in eine nicht mehr zweilappige Masse verschmilzt.

2. Unterkiefer.

A. Hintere Backenzähne.

Obschon die Zahnreihe des Unterkiefers, wie jedem Palæontologen aus Erfahrung genug bekannt ist, ihres einfachern Typus halber, oder besser ihres beschränktern Budgets halber, nicht die gleiche Manchfaltigkeit individueller Bildung darbietet, wie die Oberkieferreihe, so lassen sich doch an ihr ähnliche Modificationen einer gemeinsamen Grundform nachweisen und verfolgen, wie an letzterer; und zwar halten diese Modificationen der Unterkieferreihe Schritt mit derjenigen der Maxillarreihe, obschon dies a priori nicht gerade gefordert werden konnte.

Den Grundplan des zygodonten Mandibularzahnes bietet

hier wieder der *Tapir* unter den lebenden, die *Lophiodonten* unter den fossilen Thieren; er besteht aus zwei mehr oder weniger rechtwinklig auf die Längsaxe des Zahns gestellten Querjochen, allein ohne die Aussenwand der Oberkieferzähne. Schon an den Molarzähnen des Tapir zeigt indes das vordere Joch, weit weniger das hintere, eine bestimmte Neigung zur Umbiegung seines äussern Endes nach vorn.

Diese erst noch kantige Umbiegung geht weiter bei *Rhinoceros* und *Hyrax;* sie ist gleichzeitig verbunden mit einer schiefern Stellung der Joche selbst und führt so zum engen Anschluss des hintern an das vordere Joch.

Bei *Palæotherium* finden wir schon vollkommene Halbmondkrümmung der Querjoche und Anschwellung ihrer Innenkanten in eigentliche Pfeiler, welche, mit breiter Basis an der Innenseite des Zahnes aufsteigend, die Ausgänge der ursprünglichen zwei Querthäler des Zahnes, welche in Folge der Halbmondkrümmung der Joche sich nur nach innen öffnen, mehr oder weniger verengern oder ganz abschliessen; das vordere Thal ist dabei aus einem einfachen Grund immer offener als das hintere.

Wie am Oberkiefer, so bildet nun auch am Unterkiefer der Zahntypus von Palæotherium den Ausgangspunkt für zwei Reihen paralleler Bildungen mit scheinbar sehr verschiedenen Endpunkten, nemlich für die Reihe der Wiederkauer und für diejenige der Pferde.

Der Wiederkauertypus, durch den scheinbaren Besitz einer Innenwand am meisten von der Grundform abweichend, entwickelt sich aus *Anoplotherium;* die Molaren dieses Genus bestehen zwar noch wie bei Palæotherium aus zwei halbmondförmigen Jochen (s. Fig. 18), von welchen das vordere vollständiger ausgebildet ist als das hintere; die beiden ursprünglichen Innenpfeiler der zwei Querjoche (aa. b) sind sehr stark ausgebildet, am hintern Querjoch weit stärker als bei Palæotherium, und erheben sich als

hohe Spitzen weit über die übrige Oberfläche des Zahns. Allein dazu kommt noch ein dritter vorderster Gipfel a, der bei Palæotherium nur schwach angedeutet ist; er vertritt das nach vorn eingerollte Horn des vordern Halbmonds oder den ursprünglichen Aussenpfeiler des vordern Joches. Wie bei Palæotherium ist dabei der Mittelgipfel aa schwach zweilappig; allein diese Zweitheilung wird erst recht deutlich an dem hintersten Prämolarzahn P. 1. (S. Cuvier Oss. foss. III, Pl. XI, Fig. 8. Pl. XLVII, Fig. 1.) Wir werden unten sehen, dass P. 1 von Anoplotherium den Wiederkauertypus schon vollkommen repräsentirt, während auffallender Weise die Molaren noch auf der Stufe von Palæotherium stehen, und P. 2 das wesentliche von P. 1 oder den Wiederkauertypus auch schon verloren hat.

Obschon die Oberkieferzähne des *Pferdes* durch Auflösung beider Querjoche sich als eine complicirtere Bildung ausweisen als diejenige des Wiederkauers, so sehe ich mich doch genöthigt, für den Unterkiefer die Analyse des Pferdezahnes derjenigen des Wiederkauerzahnes vorauszusenden, da die Ableitung des letztern von dem zweijochigen Tapirzahn schwieriger ist als die Ableitung des Pferdezahnes.

Palæotherium liefert den Schlüssel zur Beurtheilung des Pferdezahnes.

Bei allen Species von Palæotherium, sehr deutlich namentlich bei Pal. medium, ist der mittlere Pfeiler der Innenseite, oder genauer gesagt, der innere Pfeiler des vordern Halbmondes zweilappig (aa Fig. 16. 17), dergestalt, dass der vordere und höhere Gipfel desselben (der höchste der drei Gipfel an Anoplotheriumzähnen) sich nach vorn zurückrollt, während der kleinere niedrigere Flügel, der auch an gut erhaltenen Anoplotheriumzähnen nicht zu verkennen ist, nach hinten gerichtet ist. Der hintere Halbmond lehnt sich wie bei Rhinoceros und Lophiodon einfach an die Aussenseite des vordern Halbmondes an, und biegt sich

nicht etwa nach innen; beide Flügel jenes zweitheiligen Innenpfeilers gehören also dem vordern Halbmond an.

Dieser zweilappige mittlere Pfeiler von Palæotherium und Anoplotherium wird nun stärker und deutlicher zweilappig bei *Anchitherium* und erreicht ein Maximum in Ausdehnung und Zweitheilung bei *Hipparion* und *Equus*. Allein hiezu kömmt schon bei Anchitherium, aber noch deutlicher bei den eben genannten Pferden, noch eine ähnliche Spaltung des hintern Innenpfeilers, der bei Palæotherium medium nur eine sehr schwache Andeutung zweilappiger Bildung zeigt (bb Fig. 16. 17). Bei Anchitherium ist diese Spaltung des hintern Innenpfeilers an einigen Zähnen sehr deutlich, am deutlichsten an M. 1, P. 1, P. 2, wie dies *H. v. Meyer* sehr gut dargestellt hat (Georgensgmünd Tab. VII. VIII), ohne darauf aufmerksam zu machen, während er die Spaltung des vordern Innenpfeilers sowohl bei Anchitherium als bei Palæotherium wohl bemerkt hat (a. a. O. pag. 82. S. auch *Leidy* Nebraska Pl. 10. 11).

Demzufolge ist der starke zweilappige Innenpfeiler der Innenseite von Pferdezähnen aa auf sämmtlichen Figuren von Tab. III und IV in seiner Gesammtheit dem innern Mittelgipfel des Anoplotheriumzahnes aa Fig. 18 homolog und nur Dependenz des vordern Halbmondes, dessen hinteres oder inneres Horn; so sehr es auch natürlich scheinen könnte, den Pferdezahn in zwei sich ähnliche Hälften zu zerlegen, mit beidseits nach innen gerollten Hörnern, so würde eine solche Anschauung doch dem durch die übrigen Ungulaten dargelegten Verhältniss zwischen vorderem und hinterem Joch widersprechen.

Auch sehen wir an noch nicht durch das Zahnfleisch getretenen Pferdezähnen (D. 3, Fig. 34) zwar immer den ganzen Zahn aus einem continuirlichen Schmelzblech bestehen, allein die schwächste und kürzeste Brücke zwischen beiden Zahnhälften liegt in der That keineswegs etwa in

der Mitte jenes innern Doppellappens aa, sondern auf der Aussenseite desselben, da, wo der hintere Halbmond sich an diesen Doppellappen anlehnt.

Ein fernerer und kräftigerer Beweis für diese Anschauung liegt in der Bildung des hinteren Halbmondes; es gehört nemlich zum Typus des Pferdezahnes, dass auch das freie hintere Horn des zweiten Halbmondes dem entsprechenden Horn des vordern Halbmondes vollkommen ähnlich gebildet ist; der Zahn endet hinten wieder mit einem nach der Innenseite gerichteten zweilappigen Pfeiler bb, der getreuen Wiederholung von aa. Wie an den Oberkieferzähnen, spaltet sich also auch an denjenigen des Unterkiefers das innere Ende der beiden Querjoche in zwei Aeste.

An Milchzähnen (s. sämmtliche Figuren von Taf. III), namentlich dem hintersten derselben, sowie noch an jungen Ersatzzähnen und Molaren (s. Taf. IV), ist dieser hintere Doppellappen bb fast eben so stark entwickelt, wie der vordere aa, allein mit zunehmender Abnutzung wird dann der hintere Ast dieser Doppelschlingung bb fast ganz abgetragen. (Fig. 33. 35. 37.)

An diese hintere Doppelschlinge schliesst sich dann an M. 3 ein ganz rudimentärer dritter Halbmond, in Form eines kleinen Fältchens aussen an der Doppelschlinge. Der Ueberschuss, den M. 3 über den Bestand der übrigen Zähne voraus hat, ist also ganz verschieden von dem Ueberschuss, den der vorderste Zahn der ganzen Reihe, P. 3, zu besitzen scheint. M. 3 hat an sich schon einen freier ausgebildeten Doppellappen bb, und überdies das Rudiment eines dritten Halbmondes; P. 3 besitzt nichts, was nicht alle andern Zähne auch hätten, nur ist sein Vorderende a, Fig. 34, freier ausgebildet. *Hensel* in seiner Monographie von Hipparion p. 88 hat dies unrichtig beurtheilt.

Auch am Unterkiefer lassen sich demnach sämmtliche

normale Falten des Pferdezahnes zurückführen auf Theile, welche bei andern Ungulaten auch vorkommen; wie an Oberkieferzähnen lehrt uns diese Analyse die der Familie der Solipeda zukommenden Theile des Zahnes unterscheiden von den der Ordnung der Ungulata angehörigen.

An den einem heutigen Pferde entnommenen Zähnen Fig. 45 ist also z. B. an P. 3 A der vordere Halbmond oder das vordere Querjoch, B der hintere Halbmond; die Stelle, wo sie zusammenstossen, ist an diesem Zahn P. 3 durch eine punktirte Linie angedeutet. a ist das hier ungehemmt entwickelte und nach innen gerollte vordere Horn von A, aa sein zweilappiges Hinterhorn, und zwar entspricht der vordere dieser zwei Lappen dem hohen Mittelgipfel bei Anoplotherium (Fig. 18), der hintere Lappen dem kleinen Flügel, welcher sich sowohl bei Anoplotherium als bei Palæotherium (Fig. 16. 17) von jenem Mittelgipfel ablöst.

b an P. 3, Fig. 45 ist die kleine, am Milchzahn Fig. 34 in ihrer ganzen Erstreckung sichtbare Falte am vordern Ende des hintern Halbmonds B, der schwache Repräsentant von a^1. bb ist die nur sehr wenig reducirte Wiederholung von aa, c die Stelle, wo sich an M. 3 ein Rudiment eines dritten Halbmondes zeigt; 1 ist das vordere, 2 das hintere Querthal der Palæotherium- oder auch der Tapir-Zähne.

Noch deutlicher zeigen sich diese Theile an dem Zahn D. 3 eines Pferdefœtus, Fig. 34, oder auch noch an jungen Molaren erwachsener Pferde (M. 2, Fig. 43). Allein sie sind auch noch gut sichtbar an den fast ganz abgetragenen Milchzähnen Fig. 33. 35. 37, nur ist hier der hintere Theil des Doppellappens bb durch Abnutzung verloren gegangen und auch die Falte des vordern Horns dieses Halbmonds, b^1, fast ganz erloschen.

An P. 3, Fig. 45, ist sogar die Doppeltheilung des vordersten Horns a, die am Milchzahn Fig. 34 sehr deutlich ist, spurweise erhalten, wie das kleine Schmelzsäulchen

lehrt, das in Fig. 45 hinter a, am Ausgang des vordern Querthales liegt.

Es unterscheidet sich, wie ein aufmerksamer Leser finden wird, diese vergleichende Analyse des Pferdezahnes sehr wesentlich von den blos descriptiven, die bisher gegeben worden sind von *Cuvier* an bis auf die neuste sehr sorgfältige von *Hensel;* allein ich denke, dass die oben gegebene gerade durch ihre breitere Grundlage auf dem Zahntypus der Ungulaten überhaupt sich als die richtige bewährt habe; wir erproben ihre Haltbarkeit am besten, indem wir sie weiter verwerthen zum Zweck der Analyse des *Wiederkauerzahnes*, die bisher ebenfalls stets auf die Grenzen der Familie eingeschränkt wurde.

Hier muss nun vorerst erinnert werden, dass die Form der Zahnkrone ausschliesslich bedingt wird durch die Art der Faltenbildung der Schmelzpulpe, und dass daher Verschmelzungen von benachbarten Falten der Schmelzcapsel eben so leicht abnormer Weise in einem Zahn, wo sie sonst getrennt sind, vorkommen [1]), als auch für eine Species oder ein Genus typisch werden können, während sie in einem benachbarten Genus getrennt bleiben. Dies ist eine so natürliche Folge der Entwicklungsweise des Zahnes, dass das im Ganzen seltene Vorkommen solcher Verschmelzungen ursprünglich getrennter Schmelzblätter uns mehr in Erstaunen setzen muss als die Fälle, wo solche Verschmelzungen wirklich vorkommen. Die Zähne vom Elephant, von Phacochœrus und wohl auch von vielen Nagern bieten Beispiele von geringer Regelmässigkeit in dem speciellen Verhalten der Schmelzpulpe und von Verwachsungen

---

[1]) Es liegen mir höchst merkwürdige Beispiele von weitgehenden derartigen Verschmelzungen, selbst zwischen benachbarten Zähnen von Pferden, eigentliche Zahnknäuel vor, deren Beschreibung einstweilen verspart wird.

benachbarter Schmelzlamellen dar, die keineswegs typisch sind.

Bei *Wiederkauern* werden einige solche Verwachsungen typisch, und auf ihrer Erkennung beruht die Rückführung der Unterkieferzähne dieser Gruppe auf den allgemeinen Typus des Hufthieres und weiterhin des zygodonten Säugethieres, von welchem die Unterkieferzähne des Wiederkauers so sehr durch den scheinbaren Besitz einer Innenwand abweichen.[1]) Die vergleichende Untersuchung dieser Zähne kann sich daher nicht begnügen mit der Vergleichung der verschiedenen äusserlich sichtbaren Theile der Zahnkrone; sie muss wesentlich ausgehen von dem Verlauf der Buchten und Falten der Schmelzpulpe. Man wird daher am sichersten zur Erkennung der den Wiederkauern zukommenden Modificationen des allgemeinen Typus kommen durch Untersuchung von noch hohlen und wurzellosen Keimzähnen, und zwar nicht von ihrer Krone, sondern von ihrer Basis aus, wo der Verlauf des Schmelzbleches direct verfolgbar ist. Leider ist diese Art der Untersuchung nicht in vielen Fällen anwendbar und auch wenig zur Darztellung geeignet. Ich zog es daher auch vor, die Ergebnisse dieser Analyse nicht durch Zeichnungen dieser mæandrinischen Windungen der Schmelzpulpe zu erläutern, sondern durch Darstellungen der Zahnkronen; allein die Belege für die erzielten Ergebnisse liegen eben in jener Art der Untersuchung. Das Material dazu lieferte mir namentlich der reiche und manchfaltige Knocheninhalt der Pfahlbauten.

Wie schon am Oberkiefer, so lässt sich auch der Unterkieferzahn des Wiederkauers am richtigsten ableiten aus dem Zahn von Anoplotherium (nemlich aus dessen letztem

---

[1]) Les trois Arrière-Molaires supérieures des ruminans semblent être des inférieures retournées. Cuvier Oss. foss. IV, p. 7.

Præmolarzahn). Allein da hohle Keimzähne dieses Genus nicht zu haben sind, so benutzen wir zur Vergleichung passender den Pferdezahn. Die so auffallend späte Wurzelbildung der Pferdezähne und der daherige cylindrische Verlauf aller Falten des Schmelzblechs ist bei dieser Vergleichung nicht im mindesten hemmend; die nach unten offenen eingestülpten und also hohlen Schmelzröhren am Pferdezahn lassen sich mit Sicherheit parallelisiren mit den am Wiederkauer ebenfalls anfangs unten offenen, allein weit früher als beim Pferd sich dann unten sackförmig schliessenden Einstülpungen; ja das ganze Schmelzblech vom Pferd lässt sich in allen seinen wesentlichen Falten und Fältchen am Wiederkauer wieder erkennen.

Der wesentliche Unterschied besteht, wie aus dieser Untersuchungsweise mit Sicherheit hervorgeht, nur darin, dass vertikale Falten des Schmelzbleches, welche beim Pferdezahn *meistens* getrennt bleiben, beim Wiederkauerzahn ohne deutliche Trennungsspur mit einander verschmelzen. Es schliessen sich nemlich beim Wiederkauer die an der Innenseite des Pferdezahns offen bleibenden Ausgänge der beiden ursprünglichen Querthäler 1 und 2 (Fig. 34. 36 etc.) ganz oder grösstentheils, durch Verwachsung der einander schon beim Pferd fast bis zur Berührung entgegengerollten Falten a und aa, sowie, obschon nur theilweise, auch durch Verschmelzung der hintern Falte von aa mit der vordern von bb. Die beim Pferde offenen Buchten oder Querthäler 1. 2 werden hiedurch zu den meist allseits geschlossenen halbmondförmigen Marken 1. 2 (Fig. 19) des Wiederkauers, oder mit andern Worten, die beim Pferd an der Innenseite noch wie etwa bei Palæotherium offenen Querthäler 1. 2 werden zu blinden und zipfelförmigen Einstülpungen beim Wiederkauer. Das Schmelzblech ist also beim Pferd von der Innenseite her eingestülpt, wie ein in starke Zickzackfalten gelegtes Band; beim Wiederkauer er-

scheinen durch seitliche Verwachsung jener Falten die Einstülpungen als wie von oben her eingedrungen, als eingestülpte Marken, wie an den Schneidezähnen des Pferdes, deren Marken übrigens vollkommen ähnlicher Entstehung sind; denn diese Zähne sind in Wahrheit nicht von oben, sondern ursprünglich von der Seite her eingestülpt, indem sich die Seitenränder des doppelten Schmelzbandes, vornehmlich der vordere, so weit rückwärts rollen, bis sie auf der Rückseite des Zahnes zusammenstossen und also den inneren Hohlraum schliessen, vollkommen ähnlich wie an hohlen Giftzähnen von Schlangen, bei welchen nur die Marke unten offen bleibt, während sie sich am Schneidezahn des Pferdes frühe unten schliesst.

Der Beleg für diese Erklärung der „Marken" des Wiederkauerzahnes liegt darin, dass auch beim Pferde das vordere Querthal 1 durchaus nicht selten theilweise geschlossen angetroffen wird, und dass hinwiederum häufig die Marke der Wiederkauer eine spaltförmige Oeffnung nach der Innenseite des Zahnes behält. Dies ist bei Hirschen sogar Regel für die hintere Marke, welche z. B. bei Cervus Elaphus nur an der Basis des Zahnes geschlossen, oben aber offen ist; bei Alces und Giraffa bleiben selbst beide Marken offen (s. unten Fig. 19 und Owen Odontogr. Pl. 134, Fig. 6. 7). An den Prämolaren ist dies Verhalten sogar Regel für alle Wiederkauer (Fig. 20. 21. 22. 26. 27).

Stellen wir nunmehr die einander homologen Theile der äusserlich sichtbaren Krone von *Pferde-* und *Wiederkauer*-Zähnen neben einander, wie die vorhergehende Untersuchung es lehrt, so finden wir, dass wiederum der Unterkieferzahn des Wiederkauers seiner Wahrheit nach eine vollkommene Parallele bildet zu der Bildung seines Oberkieferzahns; ein Molarzahn besteht wesentlich aus dem Vorderjoch mit zweiästigem hinterm oder ursprünglich innerem Pfeiler, und aus dem sehr reducirten Hinterjoch.

Dem Vorderjoch des Tapirzahnes entsprechen nemlich beim Wiederkauer folgende Theile: erstlich der äussere Halbmond A (in M. 2, Fig. 19), der auch bei Palæotherium und Anoplotherium am stärksten entwickelte Theil des Jochs; zweitens sein vorderes, wie bei Anoplotherium und Equus nach einwärts gerolltes oder hier nach einwärts geknicktes Vorderhorn a; drittens sein in zwei starke Lappen, ähnlich wie beim Pferd, allein schon spurweise bei Palæotherium getheiltes Hinterhorn aa. Zwischen dem Vorder- und Hinterhorn bleibt die Marke 1, das frühere Querthal; beide Hörner des vordern Halbmondes bilden zusammen die scheinbare Innenwand des Zahnes, welche in zwei ziemlich gleiche und coulissenartig hinter einander stehende Hälften zerfällt; die ganze Hinterhälfte entspricht der hintern Schlinge des Doppellappens aa des Pferdes; die Vorderhälfte ist gebildet aus einer vollständigen Verwachsung der vordern Schlinge des eben genannten Doppellappens und dem vordern eingerollten Horn a. [1]) Der ursprüngliche Ausgang des Thales 1 liegt also an irgend einer Stelle der Vorderhälfte der Innenwand, allein in Folge der über die Coulissenstellung noch hinausgehenden Trennung des Doppellappens aa findet sich nun häufig ein neuer Ausgang der Marke in der Tiefe jener Coulisse.

Das hintere Joch des Tapirzahnes ist lediglich repräsentirt durch den Halbmond B; derselbe entbehrt fast gänzlich des Doppellappens seines Hinterhorns (bb), der beim

[1]) Man kann sich auch wohl begnügen, den vordern Theil der Innenwand in seiner Gesammtheit der vordern Schlinge des Doppellappens aa vom Pferd zu vergleichen, so dass also die gesammte Innenwand des Wiederkauers jenen zwei Schlingen aa entspräche. Doch zeigt die Untersuchung von Zahnkeimen wenigstens beim Hirsch, dass wirklich auch das vordere eingerollte Horn a vom Pferd hier nicht ganz fehlt, sondern an der Bildung der Innenwand einigen Antheil nimmt.

Pferd so sehr ausgebildet war, und dem auch noch bei Anoplotherium der hinterste der drei Gipfel des Zahnes angehörte; nur eine schwache Spur einer solchen Gablung des Hinterhorns zeigt sich an Keimzähnen wohl aller Wiederkauer.

Aus einem Pferdezahn leiten wir ebenso den Wiederkauerzahn ab, indem wir z. B. in Fig. 36 die Schmelzschlingen a und aa zusammenfliessen lassen und überdies die Schlingen bb unterdrücken; dadurch wird das vordere Querthal 1 in Fig. 36 zur geschlossenen Marke 1 in M. 2, Fig. 19, während das hintere Querthal 2, Fig. 36, dann nach hinten mehr oder weniger offen bleibt, wie in Fig. 19. An stark abgetragenen Hirschzähnen, wo die beiden Coulissen der Innenwand Eine gemeinsame Usurstelle darstellen, wie etwa in P. 2, Fig. 21, ist die Aehnlichkeit mit Pferdezähnen überraschend. Es fehlt solchen Hirschzähnen in der That nichts als der Doppellappen bb des Pferdes und der freie Ausgang des vordern Thales 1. Uebrigens stellt selbst der Præmolarzahn P. 2, Fig. 21, dies Verhältniss theilweise wieder her; vergleicht man diesen Zahn etwa mit dem alten Milchzahn des Pferdes Fig. 33, so fehlt jenem nichts als der allein noch vorhandene Lappen b des Letztern, und der innigere Anschluss des hintern Halbmonds B an den vordern A. Alte Molaren vom Rennthier und alte Zähne vom Pferd sehen sich auffallend ähnlich und sind auch, wenn bb an letztern ganz abgetragen ist, wirklich in ihrer Zusammensetzung identisch.

Der dritte Lappen an M. 3, C Fig. 19, ist in seiner Gesammtheit eine neue Zufügung, nicht nur bei Cervus, wo er an Ausbildung weit hinter den zwei vordern Haupttheilen des Zahnes, A und B, zurücksteht, sondern auch z. B. an den Milchzähnen von Bos, wo er eben so stark entwickelt ist als A und B, ja eigentlich weit stärker, da er durch Einknickung nach innen ein volles Drittheil der

Innenwand bildet, während das Nachjoch B, wie wir oben sahen, an der Innenwand keinen Antheil hat. [1])

Die Basalwarzen und accessorischen Schmelzsäulchen, die bei Bovina und Cervina so häufig in den Buchten der Aussenseite des Zahnes stehen, finden bei dieser Ableitung des Wiederkauerzahnes keine andere Parallele als etwa in dem Fältchen b an der Aussenseite des Pferdezahnes (Fig. 33—37); sie nehmen auch in der That dieselbe Stelle ein, allein ich bin nicht der Ansicht, dass sie demselben homolog sind, da jenes Fältchen b bei Pferdezähnen die ganze Zahnhöhe einnimmt und also eine wirkliche kleine Falte des Schmelzbleches darstellt. Bei Bovina und Cervina stehen diese accessorischen Schmelzsäulchen an Unterkieferzähnen ursprünglich, bei Hirschen selbst zeitlebens frei, als blosse Verstärkungen der Zahnbasis. Sie gehören daher in die Reihe der ähnlichen Verstärkungen, welche als Basalwulst reichlich ausgestreut sind bei omnivoren Hufthieren, vor allem bei den Schweinen. Sie sind also wohl physiologische Analoga der ähnlichen Säulchen an den Oberkieferzähnen des Wiederkauers, allein keineswegs deren anatomische Homologa, ausgenommen bei Hirschen, wo wir auch die Nebensäulchen der Oberkieferzähne in die Rubrik der Basalwarzen verweisen mussten. Eine reichliche Ausbildung dieser Basalsäulchen werden wir später bei *Hipparion* und selbst beim Pferd einlässlicher zu besprechen haben.

---

[1]) Ich will nicht von vornherein läugnen, dass der zweite Halbmond B gar keinen Antheil hat an dem hintersten Drittheil der Innenwand an M. 3 von Bovina; es ist nicht unmöglich, dass dieser Theil der Innenwand eben so durch Confluenz des nach vorn zurückgerollten Hinterhorns von C und des Hinterhorns von B entsteht, wie das vordere Drittheil der Innenwand entstanden ist durch Confluenz des vordern Horns von A und des vordern Astes des Hinterhorns von B. Dies sicher zu entscheiden, fehlt mir dermalen gerade passendes Material.

Es ergiebt sich daraus die Lehre für den Zoologen und Palæontologen, bei Ruminantia Cavicornia den accessorischen Säulchen der Unterkieferzähne nicht zu viel systematisches Gewicht beizulegen; sie gehören in viel geringerm Maasse zum Typus des Zahnes, als die freilich ähnlichen Bildungen an Oberkieferzähnen. Bei Hirschen sind dann beide, Ober- und Unterkiefersäulchen, nur als accessorische Bildungen zu betrachten.

Blicken wir nach dieser Analyse des Wiederkauerzahns nochmals auf das Ergebniss zurück, so ist es überraschend, die vollkommene Uebereinstimmung wahrzunehmen, welche im Plan des Oberkiefer- wie des Unterkiefergebisses bei den durchgangenen Hufthieren herrscht. Für das Oberkiefergebiss ergab sich früher, dass Pferde und Wiederkauer zwei parallele Reihen bilden, jene anschliessend an Palæotherium oder zunächst an Anchitherium, diese an Anoplotherium, -- jene typisch durch Ablösung eines Innenpfeilers von beiden Querjochen, diese durch Ablösung des Innenpfeilers nur vom Vorjoch.

Vollkommen parallel verhalten sich dazu die Mandibularzähne, deren Typus beim Pferd auf einer Spaltung des Innenpfeilers beider Querjoche beruht, während bei dem Wiederkauer nur der Innenpfeiler des Vorjochs diese Spaltung erfährt, welche dann schliesslich zur Bildung der scheinbaren Innenwand dieser Zähne führt. Den Ausgangspunkt bildet auch hier für das Pferd vornehmlich M. 1 und P. 1 von Anchitherium, für den Wiederkauer P. 1 von Anoplotherium.

Es ergeben sich daraus folgende Analogien zwischen den Theilen oberer und unterer Backzähne beim **Pferd**: Vorerst entsprechen sich selbstverständlich Vorjoch und Nachjoch an Ober- und an Unterkieferzähnen, sowie auch das vordere und das hintere Querthal; allein überdies ist der vom Vorjoch abgelöste Lappen b in Fig. 11 (der Innen-

pfeiler von Hipparion) analog dem abgelösten Lappen des Vorjochs, oder der hintern Schlinge des Doppellappens aa bei Fig. 34; und ebenso ist der vom Nachjoch abgelöste Lappen c, Fig. 11, analog dem vom Nachjoch abgelösten Lappen, oder der hintern Schlinge des Doppellappens bb in Fig 34. Auch entspricht das Fältchen b im Unterkieferzahn dem Fältchen 3 im Oberkieferzahn, und hinwiederum das Fältchen c Fig. 34 dem Fältchen 3 in Fig. 11.

Diese Analogien, scheinbar kleinlich, werden nichtsdestoweniger dem Palæontologen häufig wesentliche Dienste leisten können.

Für den *Wiederkauer* ergeben sich neben den Analogien der Joche und Thäler in Maxillar- und Mandibularzahn noch folgende speciellere Parallelen, welche, obwohl auf den ersten Blick bizarr scheinend, dennoch durch das Vorhergehende dem aufmerksamen Beobachter sich nothwendig aufdrängen. Es entspricht der abgelöste Lappen des Vorjochs b Fig. 2 dem abgelösten Lappen des Vorjochs, oder der hintern Schlinge des Doppellappens aa in Fig. 18; ebenso das Schmelzsäulchen b in Fig. 4 der hintern Hälfte der scheinbaren Innenwand aa in Fig. 19. Es wäre daher sehr unrichtig, die Aussenwand des Oberkieferzahns vom Wiederkauer der Innenwand des Unterkieferzahns vergleichen zu wollen.

Die grosse Analogie zwischen den Zähnen von Wiederkauern und Pferden liess mit Sicherheit erwarten, dass sich, wie dort, so auch hier Basalwarzen an der Aussenseite von Mandibularzähnen finden möchten, obschon die Bedingungen für solche Bildungen hier in der That etwas anderer Art sind, als bei Wiederkauern; bei diesen letztern überragt gemeiniglich die obere Backzahnreihe die untere fast um eine volle Zahnbreite; beide Zahnreihen nützen sich gegenseitig ab in einer von oben und innen nach unten und aussen absteigenden Ebene, so dass schliesslich in

der That die innern Mittelsäulchen von Maxillarzähnen sowohl als die äussern von Mandibularzähnen zur Wirkung kommen, doch in Folge der Vorschiebung der untern Zahnreihe über die obere nicht etwa zur gegenseitigen Wirkung.

Bei Pferden ist die seitliche Bewegung des Unterkiefers eine weit beschränktere, und die Oberkieferzahnreihe überragt die untere höchstens um eine halbe Zahnbreite. Allein überdies ist der Zahn heutiger Pferde seiner bedeutenden Verlängerung halber für eine lange andauernde Function ausgerüstet; Basalwarzen fehlen daher heutigen Pferden.

Um so überraschender ist es, solche Bildungen bei fossilen Pferden und noch mehr bei *Hipparion* so stark auftreten zu sehen, wie bei Cervina. Es mag dies auf Rechnung der bei fossilen Pferden durchgehends kürzern Zahncylinder gesetzt werden; aus demselben Grunde zeigen sie sich durchgehends vollständiger ausgebildet in dem Milchgebiss, dessen Wachsthum weit früher abgeschlossen ist, als im Ersatzgebiss; allein es erinnert dies noch zudem an den von *Leidy* leider nur sehr kurz und ohne alle Abbildung mitgetheilten Typus von *Merychippus*, welches in der Jugend nach seinem Gebiss mit Anchitherium, im erwachsenen Zustand mit Equus übereinstimmen soll.

Hipparion bietet freilich eine Analogie anderer Art, denn weder bei Anchitherium noch bei Palæotherium oder Anoplotherium sind solche Basalwarzen bekannt[1]), wohl aber bei heutigen Wiederkauern.

Wenn daher Merychippus nach den Angaben Leidys in seinem Milchgebiss gewissermassen Reminiscenzen von Stammformen festzuhalten scheint, wie das oben erwähnte senegambische Moschusthier, so führt uns Hipparion einen Fall vor, wo das Milchgebiss, statt nur den Charakter des Genus zu tragen, gleichzeitig Charaktere einer parallelen

[1]) Schwache Spuren finden sich nur bei Anchith. Bairdii Leidy.

Abtheilung derselben Ordnung trägt. Beide, Merychippus und Hipparion, wären, obwohl in etwas verschiedenem Sinn, synthetische Typen nach dem Ausdruck von Agassiz.

Man kann über solche Fälle verschieden urtheilen; die realistische Anschauung wird darin nur ein zoologisches Factum constatiren; eine physiologische Richtung kann darin einen Beleg für die Sparsamkeit der Natur in der Auswahl der organischen Hülfsmittel sehen; allein es frägt sich, ob darin nicht noch mehr liegt; wenigstens wäre der Palæontolog voreilig zu nennen, welcher der Frage über eine wirkliche historische Verwandtschaft solcher Formen sein Ohr von vornherein verschliessen wollte.

Die specielle Untersuchung dieser Basalwarzen fossiler Pferde verschieben wir, als nicht zum Zahntypus wesentlich gehörig, auf einen zweiten Theil dieser Arbeit, der sich auf die Genera Equus und Hipparion speciell beschränken wird.

Gehen wir nach dieser Erörterung des Pferde- und des Wiederkauerzahnes zu den weitern Modificationen der Mandibularzähne über, so stossen wir, wie schon für den Oberkiefer, auf einen neuen Typus bei den **omnivoren Hufthieren,** bei welchen der zygodonte Typus noch mehr als bei den eben besprochenen Gruppen maskirt ist durch die früher erwähnte Auflösung der Querjoche in Hügel und Warzen.

Dieser morphologische Fortschritt zeigt sich indes auch schon in einer andern Beziehung. Während vom Tapir an bis zu Palæotherium die Unterkieferzähne sich durchgehends durch das Fehlen einer Innenwand von den Oberkieferzähnen sehr wesentlich unterschieden, entstand eine solche Innenwand, obschon ihrer Natur nach von der Wand der

Maxillarzähne sehr verschieden, auf Kosten der beiden oder nur des vordern Querjochs schon beim Pferd und vervollständigte sich noch mehr beim Wiederkauer; die Unterkieferzähne wurden dadurch den Oberkieferzähnen schon sehr ähnlich.

Diese Aehnlichkeit erreicht ihren vollsten Grad bei den Schweinen; die obern Backzähne unterscheiden sich hier von den untern nur durch grössere Dicke und durch anders gebildete Wurzeln, allein in der Krone entsprechen sich zwei Antagonisten bis in die Einzelheiten, doch immerhin so, dass Innen an obern Zähnen gleich Aussen an Unterkieferzähnen, so dass die Parallele vollkommen wird, wenn man den Oberkieferzahn in gleicher Lage, d. h. mit nach abwärts gerichteten Wurzeln neben seinen Antagonisten im Unterkiefer hält.

Schon dieses muss uns warnen, den Molarzahn des Schweins etwa direct aus dem Tapirzahn abzuleiten durch Auflösung der zwei Joche in Hügelpaare. Auch hier leiten die tertiären Formen *Anthracotherium*, *Hyopotamus*, *Chœropotamus* etc. besser als die heutigen, indem sie uns direct zu der Ursprungsform oder dem Ausgangspunkt zurückführen, und zwar auf Anoplotherium, das uns schon auf die Wiederkauerreihe hinwies; die Omnivoren sind also als parallele Reihe mit den Wiederkauern zu betrachten, mit gemeinschaftlichem Ausgangspunkt in Anoplotherium.

Vergleicht man einen Molarzahn von Anoplotherium (z. B. die vortreffliche Zeichnung Fig. 6, Pl. 15 bei Gervais) mit analogen Zähnen von *Hyopotamus*, *Anthracotherium* oder einem ähnlichen Genus (für Hyopotamus vergleiche Eocæne Säugethiere Fig. 66. 67, für Anthracotherium Fig. 6, Tab. II in meiner Schrift über dieses Genus in derselben Sammlung wie obige Schrift, Jahrgang 1857 [1]),

[1]) Mit Hyopotamus stimmt auch vollkommen überein die vorzügliche Abbildung Fig. 7. 8, Tab. X. von Amphitragulus (?) bei

so ist deutlich, dass die letztern von Anoplotherium nur darin abweichen, dass jedem der beiden Halbmonde der Aussenseite ein Innenhügel unmittelbar gegenüber steht, während bei Anoplotherium zwei Innenhügel in der vordern Zahnhälfte stehen, und der dritte Innenhügel noch als bloses eingerolltes Hinterhorn des Nachjochs erscheint. Denken wir uns aber die Gipfel a und aa in Fig. 16, Tab. II. verwachsen zu einem einzigen Gipfel, und den hintersten Gipfel b so viel stärker, bis er dem vordern ebenbürtig ist, so haben wir den Backzahn von Hyopotamus und Anthracotherium, oder in weiterer Linie von unsern heutigen Schweinen.

Man kann, bei oberflächlicher Prüfung, dieser Ableitung Willkührlichkeit vorwerfen; allein abgesehen davon, dass wir einen mit der supponirten Verschmelzung der zwei vordern Anoplotheriumgipfel identischen Vorgang mit Mikroskop und blosem Auge direct verfolgen können am Pferd (Fusion sowohl zwischen a und aa Fig 34, also gerade das supponirte Verhältniss, als Fusion zwischen aa und bb derselben Abbildung, über welche beiden Fälle mir Specimina vorliegen) — kann ich auch auf die wirkliche Uebergangsform hinweisen, die man postuliren möchte; dieselbe ist gegeben durch *Dichobune Mülleri* aus dem Eocæn von Egerkingen (Eocæne Säugethiere Fig. 75. 76), sowie durch eine kleinere Dichobune-Art aus derselben Localität (ebendas. Fig. 78).

Die Unterkieferzähne beider Arten, allein bei Dichobune Mülleri vorzüglich deutlich, zeigen wirkliche Verwachsung der beiden vordern Gipfel des Anoplotheriumzahnes, indem sich daselbst (Fig. 76 in Eocœne Säugeth.)

Gastaldi Vert. foss. del Piemonte. Die vergrösserte Abbildung der Oberkieferzähne Fig. 4 ebendaselbst ist dagegen offenbar theilweise gekünstelt und unrichtig.

ein kleinerer Gipfel (der Gipfel a, Fig. 18 dieser Arbeit) anlehnt an den grössern aa von Anoplotherium. Ich machte bei Aufstellung dieser Species (a. a. O. pg. 73) darauf aufmerksam, dass Cuvier denselben Vorgang bereits bei Anoplotherium secundarium beobachtet und ebenso beurtheilt hatte, wie dies hier geschehen ist.[1]) In allen spätern Arbeiten über Dichobune findet sich von diesem Verhalten nichts mehr erwähnt; nicht wissend, ob die nach Cuvier aufgestellten Dichobune-Arten diesen Charakter auch an sich trügen, schlug ich daher für diejenigen, bei welchen er nachgewiesen ist, A. secundarium Cuv. und die zwei von mir aufgestellten Arten, den Namen Diplobune vor.[2])

Ein drittes und viertes Beispiel der Art in noch unmittelbarerer Nachbarschaft der heutigen Suida bieten *Hyopotamus Gresslyi*, von welchem ich in Fig. 66 der Eocæuen Säugethiere nur einen schon alten Backzahn darstellen konnte, sowie *Archæotherium*. An beiden ist nemlich der vordere Innengipfel deutlich zweitheilig, wie ich für Hyopotamus an einer Anzahl mir seither zugekommener junger Unterkiefer sehe, und wie *Leidy* es für Archæotherium in Fig. 2. 3, Tab. X der Nebraska-Fauna deutlich abbildet und hervorhebt.[3])

[1]) „Espèce, qui offre cette différence dans ses Arrière-Molaires, que les deux pointes externes du croissant antérieur y sont très-rapprochées et ne forment à bien dire qu'une seule pointe échancrée, tandis que dans les Molaires inférieures ordinaires (A. commune) ces deux pointes sont profondément séparées l'une de l'autre." Oss. foss. III, pg. 59.

[2]) Für die kleinere Species von Egerkingen wird nunmehr eine nähere Bezeichnung wünschbar; ich gebe ihr daher den Namen *Dichobune Langii* in Erinnerung an den verdienten Jurageologen Prof. Lang in Solothurn.

[3]) „A remarkable peculiarity of a generic character in these teeth is a transverse division of the apex of the antero-internal co-

Man darf auch wohl erwarten, dass unangeschliffene Zähne von Chœropotamus, Palæochœrus und verwandter Genera eine ähnliche Spaltung des vordern Innenhügels noch zeigen werden.

Sind demgemäss die Palæochœriden auf Anoplotherium mit Sicherheit zurückgeführt, so bleiben für die *lebenden Schweine* keine Schwierigkeiten.

Sie unterscheiden sich von Anoplotherium durch Spaltung des noch mehr als dort zusammengeknickten Vorjochs in einen äussern Hügel und einen (seiner Entstehung nach zweitheiligen) Innenhügel fast ohne Spur von dazwischen liegender Marke, und durch stärkere Ausbildung und theilweise Auflösung des Nachjochs (welches den hintern Aussenhügel bildet, sammt der davon immer abgetrennten schiefen Warze, die in der Mitte zwischen den vier Hügeln steht und offenbar die schiefe Kante repräsentirt, durch welche sich auch bei Anoplotherium und Palæotherium der hintere Halbmond an den mittlern Innenhügel emporzieht). Ich citire hiefür Fig. 2 in meiner Arbeit über Sus penicillatus, Basler Verhandlungen 1857, und die zahlreichen Abbildungen unterer Molaren von Sus in der Fauna der Pfahlbauten. [1])

---

nical lobe, apparently as if this was composed of a confluent pair." *Leidy* a. a. O. p. 64.

[1]) Nur um nicht des Stillschweigens halber der Beistimmung geziehen zu werden, benütze ich hier diesen Anlass, um gegen die in verschiedene Zeitschriften, z. B. auch in den Jahresbericht über die Leistungen in der Naturgeschichte für 1860 in Troschels Archiv und in den Bericht der Natural History Review übergegangene Reducirung meines Torfschweines auf ein weibliches Wildschwein durch *Steenstrup* zu protestiren; Steenstrup stützte sich dabei auf meine „Untersuchungen der Thierreste aus den Pfahlbauten" vom Jahr 1860, welche in der That noch nicht alle nöthigen Data zur Unterscheidung beider Ge-

Von den beiden Innenhügeln der Molaren des Schweins entspricht also der hintere dem hintersten Innengipfel von Anoplotherium b, Fig. 18, der vordere dem verwachsenen Mittel- und Vordergipfel der Innenseite aa und a von Anoplotherium oder dem Doppelgipfel von Diplobune, Hyopotamus und Archæotherium. Zwischen die zwei Gipfel des Nachjochs drängt sich eine starke mittlere Warze, welche an jungen Zähnen frei nach hinten vorsteht, als deutlicher Vertreter der hintern Basalwarze von Archæotherium.

Aus diesem Grunde sind auch die zwei Innengipfel beim Schwein weit stärker von einander getrennt, als etwa die beiden Hälften der Innenwand von untern Wiederkauerzähnen; diese Innenwand gehört, wie wir uns erinnern, in ihrer Gesammtheit dem Vorjoch an, und der Wiederkauer entbehrt des hintern Innengipfels der Schweine gänzlich.

Es ist von grossem Interesse, dass unter den heutigen Schweinen auch das aberrannte Genus *Phacochœrus* diesem Typus folgt. Der Zahn M. 3 in Fig. 5. 10, Pl. 34 von *Owens* Monographie (Philos. Transact. 1850) zeigt dies deutlich. Es wird uns hiedurch wieder die Frage nahe gelegt, ob nicht schliesslich der scheinbar elasmodonte Elephantenzahn ebenfalls ein weit gediehenes Derivat dieses Typus sei.

Für *Hippopotamus* ist diese Consequenz unvermeidlich; auch lässt es sich direct von Phacochœrus ableiten. Von den vier Haupthügeln der Molaren dieses Thieres entsprechen wiederum die beiden äussern den Halbmonden A. B

schlechter der zwei Formen mittheilten. Allein ich zweifle keinen Augenblick, dass die Angaben, welche die „Fauna der Pfahlbauten" im folgenden Jahr machte, und welche sich seither noch in reichlicherem Maasse bewährten, sowie die dortigen Abbildungen jeden aufmerksamen Leser, Herrn Steenstrup voran, seither von der Richtigkeit meiner Unterscheidung überzeugten.

von Anoplotherium, der vordere Innenhügel dem Doppelhügel von Diplobune, der hintere Innenhügel dem Schlussgipfel b von Anoplotherium oder dem einfachen hintern Innenhügel von Diplobune.

Nur ist hier wie auch an Oberkieferzähnen durch enges Aneinanderdrängen der Aussen- und Innenhügel jedes Joches und durch Auflösung der beim Schwein noch sehr deutlichen schiefen Verbindung zwischen hinterm Aussenhügel und vorderm Innenhügel der zweijochige Tapirtypus, von dem wir ausgegangen, auf langem Umweg wieder erreicht oder wenigstens nachgeahmt, denn das scheinbare Vorjoch von Hippopotamus ist in Wahrheit nicht ein offenes und in die Quere gestellt, wie beim Tapir, sondern dergestalt zusammengerollt, dass seine beiden Seitenkanten den Innenhügel, das geknickte Knie den Aussenhügel bei Hippopotamus bildet.

Alle Omnivoren besitzen dann bekanntlich an M. 3 ein drittes Joch, das sich an das zweite in vollkommen gleicher Weise anlehnt, wie das Nachjoch B an den Innenpfeiler des Vorjochs A.

Durch Compression der bei Omnivoren noch kegelförmigen Innenhügel unterer Molaren können nun, wie man sich leicht denken kann, Formen hervorgehen, welche sich von Wiederkauern kaum mehr unterscheiden lassen, da auch die bisher noch distinctive Trennung der beiden Innenhügel aufgegeben werden kann. An *Hyopotamus Gresslyi* (Eocæne Säugethiere Fig. 66) und *Amphitragulus* (Gastaldi Vert. foss. del Piemonte Pl. 10) ist eine solche Compression schon deutlich; man kann sich leichtlich Fälle denken, wo sie so weit gehen kann, dass es schliesslich, zumal wo nicht vorzüglich erhaltene Keimzähne zur Verfügung stehen, unmöglich sein wird, aus dem Charakter des Unterkiefergebisses zu erkennen, ob ein Genus zum Typus der

Wiederkauer oder der Omnivoren gehört. Der Hauptunterschied zwischen beiden wird immer bestehen in der stärkern Abtrennung beider Innenhügel bei letztern, in ihrer innigen Verbindung und Coulissenstellung bei erstern.

Den Nachweis und die specielle Verfolgung des zygodonten Zahntypus bei **Carnivoren** und **Primaten** kann ich hier füglich übergehen, da dies am Oberkiefer schon geschehen ist. Als wichtige Typen sind in dieser Beziehung wieder zu empfehlen *Procyon*, *Erinaceus*, *Sorex*, *Vespertilio*, *Lemur*, und für die Reihe der Beutelthiere *Didelphys*.

Ich wende mich daher sofort zur Untersuchung der Prämolaren des Unterkiefers.

B. Vordere Backenzähne.

Dieselben unterscheiden sich bekanntlich an Imparidigitaten nicht von Molaren, als höchstens durch grössere Länge und seitliche Compression, wie dies der *Tapir* und das *Pferd* genügend darlegen. Der vorderste Prämolarzahn von Tapir ist dadurch den Backzähnen von *Rhinoceros* ähnlich.

Noch gestreckter sind die Prämolaren von *Palæotherium* und *Anchitherium*, deren vorderster Zahn vollkommen comprimirt ist und eine schneidende Kante trägt, obschon er seinem noch deutlich in zwei Joche getheilten Vorgänger vollkommen gleichwerthig ist.

Alle übrigen Zygodonten besitzen reducirte Prämolaren, wie am Oberkiefer; und zwar verkümmert wieder, wie schon am Oberkiefer, das Nachjoch bei sämmtlichen *Lophiodonten;* von P. 1 an dominirt nemlich das Vorjoch immer mehr und schwindet das Nachjoch; dabei wird ersteres ebenfalls comprimirt, indem es sich in die Längsaxe des Zahnes stellt, und bildet endlich an den vordersten Zähnen fast ausschliesslich deren schneidende Längskante,

und zwar mit hauptsächlicher Betheiligung seines Innenpfeilers. So bei *Lophiodon* (Eoc. Säugeth. Fig. 6—11. 23. 24. 34. 35. 39. *Gervais* Pl. 18, Fig. 4), *Listriodon* (Fig. 1, Pl. 20 ebendas.), *Coryphodon*, wo die geknickte Aussenkante des Vorjochs den Hauptgipfel bildet (Fig. 10. 11. 12, Pl. 3, bei *Hébert* a. a. O.)

Einem andern Plan folgen die Prämolaren der eigentlichen Omnivoren; dieselben sind wesentlich gebildet aus seitlich comprimirten Molaren, an welchen nur die innere Hälfte verkümmert. *Pliolophus* führt diesen Fall am deutlichsten vor Augen; hier lehnen sich am hintersten, noch mehr am darauffolgenden Prämolarzahn die beiden Innenhügel an die äussern allmählig an und bilden unter allmähligem Schwinden des hintern derselben mit den comprimirten Aussenhügeln die nunmehr fast medianen Zacken der Prämolaren. (*Owen* Quart. Journ. 1858, Pl. III, Fig. 6.) Genau dasselbe Verhalten beschreibt *Pictet* an *Dichobune Campichii* und *Rhagatherium;* beim letzten Genus bleibt dann noch eine vorderste Zacke, der äussere und nach vorn gerichtete Pfeiler des Vorjochs, stehen (Fig. 6. 8. 9, Pl. III. Fig. 7. 8, Pl. IV. Vert. du Terr. éocène). Eine ganz ähnliche Bildung bieten die Prämolaren von *Lophiotherium* (Gervais Pl. 11, Fig. 10), *Aphelotherium* (Gervais Pl. 34, Fig. 13) und *Chasmotherium* (Eocæne Säugeth. Fig. 70. 71).

Unter den lebenden Omnivoren stimmt *Dicotyles* damit vollkommen überein; der hinterste Prämolarzahn zeigt alle Theile von Molaren noch sehr deutlich; allein an den vordern verschmelzen allmählig die zwei Vorderhügel zu einer einzigen etwas comprimirten Zacke, an welcher indes immer der äussere Theil etwas über den innern dominirt; der hintere Innenhügel verhält sich wie bei Pliolophus; er verkümmert und verschmelzt mit dem Aussenhügel. *Phacochœrus Aeliani* (*Owen* Philos. Trans. 1850) geht einen Schritt weiter, indem schon P. 4 sich einigermassen wie P. 3. und

P. 2 von Dicotyles verhält, obwohl mit noch deutlicherer Zweitheilung der hintern Hälfte des Zahnes (a. a. O. Pl. 34, Fig. 10).

Ich bin nicht im Stand, mit gleicher Sicherheit über das Verhalten der Præmolaren bei den zwei übrigen Schweinen *Sus*, *Porcus*, sowie bei den mit ihnen in dieser Beziehung übereinstimmenden fossilen Formen *Anthracotherium*, *Chœropotamus*, *Archœotherium* zu urtheilen. Doch scheinen mir alle diese Formen auch in Bezug auf die Bedeutung der Præmolaren mit den vorhin genannten Genera in dieselbe Rubrik zu gehören, obschon ihre Præmolaren, zumal bei Sus Scrofa, durch plötzliche Compression und schneidende Längskanten der Krone sich sehr von M. 1 unterscheiden.

Indéssen finden sich in der That auch hier Spuren, welche eine ähnliche Deutung der Præmolaren verlangen, wie bei Dicotyles. So ist P. 1, der hinterste Præmolarzahn von Palæochœrus (Fig. 2. a, Pl. 33 bei Gervais) und von Chœropotamus (Fig. 6, Pl. 31 ebendas.), sowie von Anthracotherium minimum (Fig. 2, Pl. VIII bei Gastaldi a. a. O.) unzweideutig zweispitzig, und der hintere Theil dieses Zahnes verhält sich bei Palæochœrus ebenfalls sehr ähnlich wie bei Dicotyles; ja ich finde eine Spur dieser Zweitheilung der Hauptzacke von P. 1 selbst innerhalb des Genus Sus bei den Formen mit etwas compacteren Præmolaren, so bei dem noch heute in Graubünden lebenden Descendenten des Torfschweins und dem Schwein von Berkshire, (dem sogen. Sus pliciceps von Gray).

Man erinnert sich, dass wir die Præmolaren des Oberkiefers sowohl bei Lophiodonten als bei Schweinen gleich Præmolaren mit reducirtem bis geschwundenem hintern Innenhügel beurtheilten. Ist nun auch an oberen Præmolaren von Sus die Entstehung des Zahnes aus einer seitlichen Compression der Molaren in der Weise wie bei Dicotyles

kaum annehmbar, so bleibt doch als Gesetz für die Omnivoren die Reduction namentlich des hintern Innenhügels sowohl an obern als an untern Prämolaren. Die plötzliche Verjüngung von Prämolaren bei *Hippopotamus* zu einfachen Kegeln lässt eine ähnliche Entstehung aus den Molaren noch schwerer erkennen, als bei Schweinen.

Es bleibt uns also unter den Hufthieren nur noch die Untersuchung am *Wiederkauer;* wir gehen hier wieder am passendsten aus von *Anoplotherium.*

Wir sehen aus den Arbeiten von *Cuvier*, dass der hinterste Prämolarzahn dieses Genus in Bezug auf das Vorjoch meist noch vollkommener ausgebildet ist als M. 1, indem er die den Wiederkauer so wesentlich charakterisirende Gablung des mittlern Innenpfeilers deutlicher darstellt, als irgend ein Molarzahn (Oss. foss. III, Pl. XI, Fig. 8). Allein das Nachjoch ist gerade an diesem Zahn schon sehr reducirt, indem es nur durch die letzte Falte in der eben erwähnten Abbildung vertreten ist. In den weiter nach vorn liegenden Prämolaren wird sowohl das Vorjoch vereinfacht durch Aufgebung jener Spaltung des Mittelpfeilers, als auch das Nachjoch immer mehr reducirt; so in Fig. 9 derselben Tafel von Cuvier. Dasselbe Verhalten stellen unsre Figuren 23—25 dar.

Wir finden hier an dem hintersten Prämolarzahn Fig. 23 die vordere Zahnhälfte A sehr gut ausgebildet und nur den vordersten Innengipfel a schwächer als an Molaren; allein das Nachjoch B ist höchst reducirt. Noch einfacher ist dies Verhältniss in dem Zahn Fig. 24, den ich als Milchzahn beurtheile, und der seinem Ersatzzahn Fig. 9, Pl. XI bei Cuvier ziemlich ähnlich sieht. An dem zweitvordersten Prämolarzahn Fig. 25 unten ist endlich der grosse Mittelgipfel der Molaren aa fast verschwunden und bildet nur noch einen niedrigen Kegel an der Innenseite des Zahnes.

Die Ersatzzähne einiger Unterabtheilungen von Mo-

schus, nemlich von *Tragulus*, höchst wahrscheinlich auch von Hyemoschus, folgen demselben Plan, doch ist hier schon am hintersten Præmolarzahn der hintere Halbmond kaum mehr angedeutet.

Hieraus ergiebt sich, dass Anoplotherium und einige Moschusarten sich in Bezug auf ihre Præmolaren ähnlich verhalten wie die Lophiodonten; diese Zähne entsprechen Molaren mit bedeutend reducirtem Nachjoch und in die Längsachse gedehntem Vorjoch. Die Reduction erfolgt also in der Richtung der Längenachse des Zahnes und ist nicht eine seitliche, wie bei Omnivoren. Allein die reducirte Zahnhälfte verbindet sich weit inniger mit der vordern, als bei Lophiodonten.

Die Wiederkauer verhalten sich hierin genau wie Anoplotherium. Fig. 20. 21. 22. 26. 27 geben hierüber reichlichen Aufschluss. Der hinterste Præmolarzahn, P. 1, zeigt beim Elenthier (Fig. 20) und Rennthier (Fig. 21) noch eine Zusammensetzung, die derjenigen der Molaren in auffallender Weise entspricht; nur ist der hintere Halbmond oder das Nachjoch B sehr verkümmert und steht eigenthümlich isolirt; beim Edelhirsch (P. 1, Fig. 22) ist es mit dem übrigen Zahn enger vereinigt und bildet die hinterste Falte der Zahnkrone; am stärksten ist es wieder ausgebildet bei Moschus moschiferus, welches die Richtigkeit der soeben beim Hirsch gegebenen Deutung vollkommen belegt. Diesen geringen Antheil behält es durch die ganze Præmolarreihe. Die hintere Coulisse der Innenwand aa von Molaren bildet dann die zweithinterste Falte des Zahnkrone; die vordere Coulisse der Innenwand bildet die dritte Falte, der vordere Halbmond A von Molaren die vorderste oder vierte Falte der Præmolaren; allein die eben genannte dritte Falte oder die vordere Coulisse der Innenwand legt sich häufig brückenförmig an den vordern Halbmond oder die Aussenwand des Zahnes an (P. 2, Fig. 20. 21. P. 1, Fig. 22) oder schmiegt

sich selbst derselben in ihrer ganzen Erstreckung so an, dass sie mit ihr verschmilzt, wie dies durch die punktirten Linien in P. 3, Fig. 20 und in Fig. 27 angedeutet ist. Denkt man sich in P. 1, Fig. 20 das innerste Schmelzblatt so an das mittlere angelegt, dass die Marke 1 theilweise oder ganz verschwindet, und gleichzeitig den hintern Halbmond B inniger mit dem Zahnkörper vereinigt, so geht daraus in der That der Typus vorderster Præmolaren hervor, mit scheinbar einfacher Aussenwand und vier davon ausgehenden, frei nach der Innenseite auslaufenden Schmelzblättern.

Immerhin behält also die vordere, beim Wiederkauer ohnehin so auffallend stark ausgebildete Zahnhälfte ihre volle Integrität, während die hintere Zahnhälfte auf einen kleinen Anfang, die Schlussfalte der Zahnkrone reducirt ist.

In Bezug auf das **Milchgebiss des Unterkiefers** sind die wichtigsten Verhältnisse schon erwähnt worden. Die Milchzähne der Imparidigitata unterscheiden sich von den Backzähnen fast durchgehends nur durch längere Form und etwas unregelmässigere Faltung des Schmelzblechs, wie dies schon für den Oberkiefer bemerkt wurde; allein diese Faltungen folgen nichtsdestoweniger so streng dem Plan sowohl von Molaren als von Præmolaren, dass zu Beurtheilung beider bei unserm heutigen Pferde der junge Milchzahn Fig. 34 als sicherer Ausgangspunkt dienen konnte. Um so auffallender war es, zu diesem so constanten Plan, den auch die Zahnbildung der fossilen Pferde festhält (s. unten Taf. III), nicht nur bei *Hipparion*, sondern auch bei dem diluvialen Pferd Basalwarzen treten zu sehen, wie sie in der ganzen Reihe der unpaarigfingrigen Hufthiere sonst nirgends bekannt waren. Den anfänglichen Irrthum von Gervais in Bezug auf Hipparion hätte daher jeder Palæontolog

begehen müssen, der nicht Zähne erster und zweiter Zahnung gleichzeitig in derselben Reihe neben einander sah. Man darf indes vermuthen, dass dasselbe Verhältniss sich auch noch bei dem Genus Anchitherium herausstellen werde, da wenigstens eine Species desselben, Anchitherium Bairdii, selbst im Ersatzgebiss Spuren von Basalwarzen hat, welche bei Hipparion gänzlich fehlen (s. *Leidy* Nebraska Pl. XI, Fig. 7. 8), und es dürfte selbst nicht überraschen, solche Bildungen auch im Milchgebiss einiger Palæotheriumarten anzutreffen. Allein ähnlich wie Anchitherium ein schon sehr frühes Auftreten dieser Basalwarzen von Hipparion vorführt, finden wir innerhalb des Genus *Equus* dieselbe Bildung sich noch bis in die Diluvialzeit fortsetzen. Da der nähern Untersuchung dieser späten Reminiscenzen an Hipparion der zweite Theil dieser Arbeit gewidmet ist, so genügt hier die Erwähnung dieses Umstandes.

Die Formel D = P = M gilt also, unter Beifügung der Basalwarzen beim Pferd, auch für den Unterkiefer von Ungulata imparidigitata.

Etwas anders gestalten sich diese Verhältnisse bei *Wiederkauern;* D. 1 ist hier bekanntlich M. 3 sehr ähnlich; doch unterscheidet er sich durch vollständigere Ausbildung einer hintersten oder dritten Zahnhälfte, welche aber von den zwei vordern oder normalen Zahnhälften viel stärker abgetrennt ist, als der dritte Lappen an M. 3. Allein schon der zweite Milchzahn kann offenbar nicht mehr einem Molarzahn verglichen werden, sondern ist das Vorbild des zweiten Præmolarzahnes; noch getreuer ist die Aehnlichkeit zwischen vorderstem Milchzahn und vorderstem Ersatzzahn. Da nun, wie wir oben gesehen haben, der hinterste Præmolarzahn von Wiederkauern alle Elemente von Molaren enthält, allein allerdings den hintern Halbmond in sehr reducirter Form, so ist es wohl richtig, den hintersten Milchzahn des Unterkiefers nicht etwa dem hintersten Back-

zahn zu vergleichen, sondern dem hintersten Prämolarzahn, dessen hinterer Halbmond B indes vervollständigt wäre und überdies das grosse Anhängsel, einer Zahnhälfte gleichwerthig, erhalten hätte. Es entsprechen sich also bei Wiederkauern die Milchzähne und Prämolarzähne. Diese Deutung von D. 1 erscheint um so richtiger, als auch D. 2 sich vor P. 2 namentlich durch auffallende Vervollständigung der hintern Zahnhälfte auszeichnet; dies bezieht sich vornehmlich auf die vordere der beiden in Fig. 27 mit aa bezeichneten Falten, welche sich so sehr ausbildet, dass sie eine Art Innenwand für die hintere Hälfte des Milchzahnes darstellt, welche bei dem Ersatzzahn durchaus nicht angedeutet ist.

Das Genus *Bos* stellt diese Analogien wohl am deutlichsten vor Augen, und führt dann weiter zum Verständniss des Milchgebisses von *Capra* und *Ovis*, deren mittlerer Milchzahn, in verschiedenen Alterszuständen verglichen, einen sehr evidenten Beleg für die Richtigkeit der früher erzielten Deutung der Prämolaren liefert, indem sich an ihm vielleicht deutlicher als an irgend einem Object aus dem Gebiet der Wiederkauer die allmählige Spaltung des hintern Hornes des Vorjochs in die zwei Lappen aa von Prämolaren (Fig. 22. 27) oder schliesslich in die beiden damit identischen Coulissen aa der Innenwand von Molaren herausstellt. An dem entsprechenden Milchzahn von *Cervus* ist dieses Verhältniss etwas maskirt durch die eben erwähnte sehr ungleiche Ausbildung der zwei Schmelzfalten aa.

Wenn daher bei erster Anschauung die vordern Milchzähne von Wiederkauern sich leichter mit Prämolaren als mit Molaren vergleichen lassen, so steht dies keineswegs im Widerspruch mit dem am Oberkiefer erzielten Ergebniss, wo sich herausstellte, dass die Milchzähne, höchstens etwa mit Ausschluss des vordersten, den Molaren direct

vergleichbar waren. Auch am Unterkiefer der Wiederkauer mussten wir ja die Prämolaren gewissermassen als zusammengestossene Molaren betrachten, mit sehr reducirtem Nachjoch. Sämmtliche Backenzähne der Wiederkauer sammt den Milchzähnen folgen also dem Plan, der sowohl für den Oberkiefer als für den Unterkiefer am vollständigsten ausgesprochen ist in den vordern Molaren. Allein während die Prämolaren in beiden Kiefern eine ziemlich gleich weit gehende Reduction des Nachjochs und Verschmelzung desselben mit dem Vorjoch erleiden, erreichte diese Reduction im Milchgebiss des Unterkiefers schon einen höhern Grad (wenigstens für die zwei vordern Milchzähne) als im Oberkiefer.

Diese Verkürzung ist am stärksten durchgeführt bei den *Kameelen*, welche ausser dem dreilappigen hintersten Milchzahn nur noch Einen vordern besitzen, der so sehr verkürzt ist, wie der vorderste von Hirschen.

Die *Moschus*-Arten und hiemit wohl auch die *Anoplotherien* verhalten sich in dieser Beziehung durchaus wie die gewöhnlichen Wiederkauer. Trotz des dreilappigen hintersten Milchzahns sind auch hier im Allgemeinen die Milchzähne gleichwerthig mit Prämolaren. Ich kenne zwar das Milchgebiss von Moschus moschiferus nicht. Allein wir sahen früher, dass die Ersatzzähne dieses Thieres mehr als bei irgend einem andern lebenden Wiederkauer Molaren ähnlich sehen; sie stehen in der That in dieser Beziehung vollkommen auf paralleler Stufe mit den Milchzähnen von Cervus; um so mehr darf ich schliessen, dass die Milchzähne von Moschus noch gestreckter sein werden. Moschus moschiferus bildet somit einen Ausgangspunkt für die Hirsche, in ähnlicher Weise wie Anoplotherium dies that für die africanischen und javanischen Moschusarten; wie diese letztern im Milchgebiss noch Anoplotherien darstellen, so vergegenwärtigt die erste Bezahnung der Hirsche noch das

Stadium des continental-asiatischen Moschusthieres, welches demnach als Stammform für die Hirsche so gut zu betrachten ist, wie Anoplotherium für *Hyemoschus* und *Tragulus*.

Bei diesen beiden letzten Genera [1]) sind die zwei vordern Milchzähne sehr ähnlich ihren Ersatzzähnen; erstere sind nur wenig gestreckter und mehr in getrennte Zacken zertheilt als letztere. Ich habe schon früher (Eoc. Säugethiere pg. 71) auf ihre grosse Aehnlichkeit mit den Zähnen von Xiphodon aufmerksam gemacht. Der letzte Milchzahn gleicht einem dreilappigen letzten Backzahn von Wiederkauern, allein das vorderste Drittheil des Zahnes ist weit unvollständiger in einen äussern Halbmond und eine Innenwand getrennt, als die zwei folgenden Portionen des Zahnes, und als die Molaren; wir vergleichen daher auch hier wieder diesen Zahn weit richtiger mit seinem Ersatzzahn, der zwar vorerst vom dritten Lappen nichts besitzt, allein auch seitlich comprimirter ist, als sein Milchzahn, indem eine Marke nur schwach in seiner hintern Hälfte angedeutet ist; auch hier belehrt uns aber der Milchzahn, dass wir nicht irrten, als wir den Ersatzzahn einem in seiner hintern Hälfte reducirten Molarzahn verglichen. Ziehen wir von dem Milchzahn den dritten Lappen ab, der ihm als Schlusszahn zukommt, so bleibt ein Zahn vom Typus des

---

[1]) Das Material hierüber liegt mir leider nicht so vollständig vor, wie es wünschbar war; ich besitze nur einen jugendlichen Schädel von Hyemoschus, einen ähnlichen von Moschus Kanchil, und nur erwachsene von Moschus moschiferus und javanicus. Allein die Abbildungen im Catalog des Brittischen Museums (Ungulata furcipeda Tab. 24. 25) berechtigen mich zur obigen Erweiterung meiner Schlüsse; sie stellen das Milchgebiss von Meminna indica und das erwachsene von Moschus chrysogaster, Hyemoschus aquaticus und Tragulus stanleyanus deutlich genug dar, um eine Vergleichung mit den mir vorliegenden Schädeln zu gestatten.

Ersatzzahnes, nur mit einer vollkommen ausgebildeten hintern Zahnhälfte.

Auf die völlige Uebereinstimmung dieser Milchbezahnung mit derjenigen von *Anoplotherium* wurde schon am Oberkiefer hingewiesen. Auch für den Unterkiefer kann die bekannte Abbildung Oss. foss. III, Pl. XLVI, Fig. 4 oder die bessere bei Blainville (Anopl. Pl. II) so ziemlich als vergrösserte Darstellung des Milchgebisses jener Moschusarten gelten; und dass *Xiphodon* und *Dichobune* sich ganz ähnlich verhalten, könnte mit Sicherheit angenommen werden auch ohne die wenigen directen Belege, welche wenigstens für Dichobune leporina die Blainvill'sche Tafel IV liefert.

Ich finde hier einen Anlass, eine Bemerkung beizufügen über das im Bisherigen nicht berücksichtigte Genus *Dichodon*. Vergleicht man die hierauf bezügliche Arbeit von *Owen* (Quart. Journ. IV, 1848), so gewinnt man von vornherein den Eindruck, dass die daselbst abgebildeten Ober- und Unterkiefer einem jungen Thiere angehören, das noch das Milchgebiss trug, trotz dem ebenda geleisteten Nachweis, dass die zu vermuthenden Ersatzzähne über und unter den Milchzähnen nicht aufzufinden waren. Bekanntlich hat *Owen* später (Quart. Journ. XIII, 1857) dann selbst seine frühere Ansicht zurück genommen und das wirkliche Ersatzgebiss dargestellt, das nur durch dickere massivere Gestalt von den Milchzähnen abweicht. Es war kein Genus bisher bekannt geworden, wo Milchgebiss und Ersatzgebiss einander so ähnlich sahen, und Dichodon bot überdies dabei die merkwürdige Erscheinung, dass die Ersatzzähne offenbar später gebildet werden, als bei allen heutigen Huftieren, indem noch keine Anlage derselben da ist zur Zeit des Durchbruchs von M. 2 inf. und M. 3 sup.

Dieses sonderbare Verhalten bewog mich, an den mir vorliegenden Schädeln von Tragulus Kanchil und Hyemo-

schus aquaticus, an deren jugendlichem Alter ich keinen Augenblick zweifelte (s. oben pag. 591), den Unterkiefer ebenfalls anzusägen, und auch hier fand sich keine Spur von Zahnanlagen für Ersatzzähne, obschon bei beiden M. 2 inferior gebildet, ja bei Kanchil schon durch das Zahnfleisch getreten war. Es erfolgt also die Anlage der Ersatzzähne hier eben so spät wie bei Dichodon. Wie sich hier das Milchgebiss zum Ersatzgebiss verhält, kann ich leider nicht nach eigenem Material beurtheilen; ich muss daher, nach Angabe, dass an beiden Schädeln die Ersatzzähne gänzlich fehlten, obschon sie nach Analogie mit Hirsch und Schwein vorhanden sein sollten, fernere Belege für die blos provisorische Natur der Vorderbackzähne an den besprochenen Moschusschädeln beibringen. Abgesehen von der soeben berührten vollkommenen Analogie bei Dichodon, zeigt Fig. 2, Pl. XXV in *Gray's* Catal. of Mammalia in the British Museum für Hyemoschus, dass dieses Genus in erwachsenem Alter kürzere Prämolaren besitzt, etwas ähnlich denjenigen von Moschus moschiferus, oder vielmehr denjenigen von Moschus javanicus, wovon *A. Wagner* in Taf. CCXLV, D von Schreber's Säugethieren eine vortreffliche, mit einem hiesigen Schädel ganz übereinstimmende Abbildung giebt. Dasselbe Resultat ergiebt sich für Tragulus Kanchil aus Taf. CCXLIV desselben Werkes. Um so auffallender ist es, aus Fig. 3, Pl. XXV von Gray's Catalog schliessen zu müssen, dass Tragulus Stanleyanus entweder nach Vortreten von M. 3 inf. noch das Milchgebiss besitzt, oder aber, dass sich hier die Milchzähne und Ersatzzähne so sehr gleichen, wie bei Dichodon. Jedenfalls verdient die Vergleichung der Zähne erster und zweiter Bildung bei den verschiedenen Moschusarten eine sehr specielle Untersuchung, zu der es mir leider an hinreichendem Material gebricht.

Eine Ausdehnung des für die Wiederkauer gewonne-

nen Satzes D = P auf die *Schweine* wäre ohne Kenntniss des Milchgebisses der so viel genannten Moschusarten sehr gewagt; allein diese letztern bürgen vollständig für eine Ausdehnung jener kurzen Formel auf sämmtliche Ungulata paridigitata.

Allerdings sieht bei unserm Schwein der hinterste Milchzahn dem hintersten Molarzahn wieder äusserst ähnlich, obwohl auch die zwei vordern Milchzähne unbedingt mit ihren Ersatzzähnen zu parallelisiren sind. Allein obwohl es auch hier, so gut wie beim Wiederkauer, viel ungezwungener scheint, die zwei hintern Drittheile von D. 1 mit M. 1 parallel zu stellen und das vorderste Drittheil als Ueberschuss des Milchzahns über den Betrag eines spätern Zahnes zu betrachten, so glaube ich nichtsdestoweniger richtiger zu urtheilen, wenn ich wiederum die zwei vordern Drittheile von D. 1 mit dem Ersatzzahn vergleiche und den hintersten Lappen als Ueberschuss betrachte.

Auch hierin liegt dann eine unerwartete Bestätigung der früher ohne alle Berücksichtigung des Milchgebisses erreichten Beurtheilung der Præmolaren dieser Thiere als seitlich comprimirte Molaren, indem die Trennung der Hauptzacke von P. 1 in zwei Hügel, wie sie nur hier und da noch bei fossilen Genera sich zeigte (Palæochœrus, Chœropotamus etc.), im Milchzahn nun nicht nur im Vorjoch, sondern noch deutlicher in dem ungehemmter ausgebildeten Nachjoch sich herausstellt. An einem fœtalen Schädel von Dicotyles torquatus finde ich daher auch, wie erwartet, die Aehnlichkeit zwischen Milchgebiss und Ersatzgebiss grösser als bei unserm europäischen Schweine, weil ja dort auch das Ersatzgebiss jene Verschmelzung von äussern und innern Hügeln noch so deutlich an sich trägt. In der That ist das Milchgebiss von Dicotyles torquatus demjenigen von Palæochœrus sehr ähnlich; der hinterste Milchzahn gleich

M. 3, die zwei vordern gleich P. 1 und 2 von Palaeochoerus typus (Anthracother. gergovianum).

Ergebnisse.

Fassen wir nunmehr zunächst die Resultate zusammen, die aus der Vergleichung des **Milchgebisses der Huftthiere** mit dem Gebiss des erwachsenen Alters hervorgegangen sind, so lassen sie sich in einem sehr einfachen Satz vereinigen, trotzdem dass hier ein Milchzahn einem hintersten Backzahn, dort ein anderer einem vordersten Prämolarzahn zunächst vergleichbar schien. Es führen uns jeweilen die Milchzähne den gemeinsamen Inhalt des spätern Gebisses in einer Art vereinigten Budgets vor; das Ersatzgebiss verwerthet dann den Betrag desselben zu specielleren Zwecken; innerhalb sehr enger Grenzen bei Imparidigitata, wo höchstens die vordersten und die hintersten Zähne der Reihe von dem gemeinsamen Plan etwas abweichen; weit mehr bei Paridigitata, wo die Prämolaren fast durchgehends (am wenigsten bei dem in der Mitte stehenden Genus Dicotyles) sich als weit gehende Derivate der Molaren erwiesen. Der analogen Lage entsprechend, bleiben dann die Molaren diesem Grundtypus der Milchzähne treuer, während die Prämolaren ihn zu differenteren Specialfunctionen umändern, als dies die vordern Milchzähne thun; in beiden Perioden der Bezahnung nimmt aber diese Differenzirung der Function von hinten nach vorn zu, dergestalt, dass die weitesten Abweichungen von der Grundform stets im vordersten Theil der Zahnreihe zu finden sind, wie uns dies *Anoplotherium* in seinem definitiven Gebiss so schön vorführt. Weit entfernt, in der Zahnreihe dieses Genus einen aberranten Typus zu erkennen, wie

Leidy ihn beurtheilt [1]), müssen wir darin eine wahre Grund- und Stammform erkennen, welche uns in der durchsichtigsten Weise in Einem Bild alle die zahlreichen Variationsreihen vor Augen führt, die in verschiedenen Perioden und durch eine sehr grosse Anzahl von Genera verwirklicht worden sind. In jedem Theile des Gebisses erschien Anoplotherium als ein wahrer Knotenpunkt am Ende einer langen Reihe von homœodonten Thierformen (den Imparidigitata), von wo dann rasch eine Anzahl von differenzirten Zahnbildungen in verschiedenen Richtungen ausstrahlten. Wie innerhalb einer einzelnen Species das Milchgebiss die Keimstätte bildet, aus welcher die speciellen Zahnformen hervorsprossen, welche die speciellen Ernährungszwecke während der langen Periode des unabhängigen Lebens ausführen, so erscheint das Gebiss von Anoplotherium als eine Keimstätte für die grosse Zahl von Zahnformen in der Gruppe der paarigfingrigen Hufthiere, als ein Milchgebiss nicht etwa eines Genus, sondern der ganzen Ordnung der Artiodactyla.

Nichtsdestoweniger ist auch Anoplotherium offenbar kein originaler Typus, wie ihn *Owen* zu beurtheilen scheint [2]). Vielmehr liegen hinter ihm eine ganze Reihe anderer Formen, die ohne Zweifel wieder auf einen noch weiter zurück liegenden Knotenpunkt zurückweisen; allein ich finde unter den bisher bekannt gewordenen fossilen oder lebenden Formen keine, welche so unbedingt den Charakter eines Centrums auch für Anoplotherium böte, wie dieses Genus es thut in Rücksicht auf die Schaar der paarigfingrigen Hufthiere, vielleicht selbst auf noch weitere Peripherien; doch hat zunächst *Dichobune*, und noch weiter zurück *Coryphodon* ein gewisses Anrecht auf eine solche Rolle.

[1]) Fauna of Nebraska passim.

[2]) Odontography pg. 524.

Bevor wir vom Milchgebiss scheiden, sei nochmals aufmerksam gemacht auf einen fernern Gesichtspunkt, der sich im Verlauf der vorhergehenden Untersuchung immer von neuem aufdrängte und der in engstem Zusammenhange steht mit seinem Verhältniss zum definitiven Gebiss. Zur Beurtheilung von Unterschieden zwischen den Species, zur Isolirung und Analyse der Zahnformen werden wir uns stets an die Formen des definitiven Gebisses halten müssen; allein wie *Owen* schon vielfach es nachgewiesen (Odontography), wird uns das Milchgebiss hauptsächlich leiten müssen bei der Untersuchung der Beziehungen zwischen benachbarten Genera, der Synthese; es weist uns auf die Centra zurück, welche innerhalb oder überhalb der grossen Peripherie der Specialformen liegen.

Suchen wir schliesslich die durchgegangenen speciellen Resultate, welche das **definitive Gebiss der Hufthiere** betreffen, zusammenzustellen, so ergiebt sich etwa folgendes Tableau, in welchem nur die mit Sicherheit zu beurtheilenden Genera aufgenommen sind; da sich das Milchgebiss immer theilweise gleich den Molaren, theilweise gleich den Prämolaren verhält, oder vielmehr diese zwei bei Artiodactyla aus einander weichenden Gruppen von Formen verbindet, so wurde es selbstverständlich bei dieser Tabelle nicht weiter berücksichtigt.

Es lag dabei nahe, diese Ergebnisse durch schematische Zeichnungen noch zu verdeutlichen; für entferntere Derivate des zygodonten Zahntypus, wie etwa den Wiederkauer-, Pferd-, Schwein-Typus konnte dies nützlich sein. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass richtige Darstellungen nach der Natur, wie die beiliegenden Tafeln sie geben, schematischen Darstellungen vorzuziehen sind; leistet der Text und die ihm angepasste Bezifferung der Abbildungen das Gewünschte nicht, so werden es Schemata auch nicht thun. Dennoch habe ich zum Ueberfluss in einigen Figuren

(3. 10. 20. 27. 37. 45) das Nachjoch einiger Ober- und Unterkiefer-Zähne durch Schraffirung von dem übrigen Zahntheil abgehoben.

Oberkiefer.

Molaren.

Zwei Querjoche mit Aussenwand.

a. Querjoche ungetheilt.

Vertikal auf die Aussenwand: *Tapirus*, *Lophiodon*, *Coryphodon* etc. *Dinotherium*.

Schief nach hinten gerichtet: *Rhinoceros*, *Hyrax*, *Nesodon* etc.

Wenigstens das hintere halbmondförmig zur Aussenwand zurückkehrend: *Palæotherium*, *Titanotherium*.

b. Querjoche mit isolirten Innenpfeilern.

Nur am Vorjoch: *Palæoth. curtum*, *Paloplotherium*, *Anoplotherium*, *Dichobune* etc. *Ruminantia partim. (Bovina)*.

Innerer isolirter Innenpfeiler geschwunden: *Dichodon*, *Agriochœrus*, *Pœbrotherium*, *Oreodon*, *meiste Ruminantia*.

An beiden Jochen: *Anchitherium*, *Equus*, *Hipparion*.

c. Querjoche und Aussenwand in Warzen aufgelöst.

Nur das Vorjoch: *Hyopotamus*, *Chœropotamus*, *Anthracotherium*, *Archæotherium*, *Entelodon*, *Rhagatherium*.

Nur das Nachjoch: *Palæochœrus*, *Dicotyles*, *Sus*, *Porcus*, *Phacochœrus*.

Vorderes und hinteres Hügelpaar wieder in Querjoche vereinigt: *Hippohyus*, *Hippopotamus*, *Mastodon?*

Beide Joche: *Hyracotherium*, *Pliolophus*.

Prämolaren.

Gleich Molaren: *Tapirus*, *Hyrax*, *Rhinoceros*, *Equus*, *Hipparion*, *Palæotherium* etc.

Prämolaren reducirt:

a. Nachjoch reducirt (und hier und da Innenhügel mit der Aussenwand verschmelzend): *Lophiodonten*, *Hyracotherium*, *Pliolophus*, *Rhagatherium*, *Palæochœriden*, *lebende Suida*.

b. Hintere Zahnhälfte reducirt und mit der vordern verschmolzen: *Anoplotherium*, *Xiphodon* etc., *Ruminantia*.

Unterkiefer.

Molaren.

Zwei Querjoche ohne Aussenwand.

a. Querjoche ungetheilt.

Vollkommen wie am Oberkiefer: *Tapirus*, *Dinotherium*, *Lophiodonten*, *Rhinoceros*, *Palæotherium* etc.

b. Querjoche mit zweilappigem Innenpfeiler.

Nur am Vorjoch: *Palæotherium* z. Th., *Anoplotherium*.

Beide Seitenpfeiler des Vorjochs verschmolzen zu einer Innenwand: *Ruminantia*.

An beiden Jochen: *Anchitherium*, *Equus*, *Hipparion*.

c. Querjoche in Warzen aufgelöst

und die beiden Seitenpfeiler am Vorjoch verschmolzen zum vordern Innenhügel: *Diplobune*, *Archæotherium*, *Palæochœriden*, *Suida*.

Vorderes und hinteres Hügelpaar wieder in Querjoche vereinigt: *Hippopotamus*, *Mastodon?*

Prämolaren.

Gleich Molaren. Dieselben Genera wie am Oberkiefer.

Prämolaren reducirt:

a. Nachjoch reducirt: *Lophiodonten.*

b. Ebenso, allein gleichzeitig die Innenhügel mehr oder weniger mit den Aussenhügeln verschmelzend: *Dichobune* z. Th., *Pliolophus*, *Rhagatherium*, *Lophiotherium*, *Aphelotherium*, *Chasmotherium*, *Palæochærida*, *Suida.*

c. Ebenso und gleichzeitig hintere Zahnhälfte mit der vordern verschmelzend: *Anoplotherium, Ruminantia.*

Blickt man auf diese Zusammenstellung zurück, so ist vorerst die Congruenz in den Factoren der Modificationen oberer und unterer Backzähne bei den verschiedenen Abtheilungen der Hufthiere grösser, als a priori zu erwarten war; auch mögen vielleicht die wenigen Incongruenzen durch vollständigeres Material sich in Zukunft ausgleichen, wie etwa der dermalen mir unmögliche Nachweis, dass die schneidenden vordern Prämolaren des Oberkiefers von Omnivoren, wie Rhagatherium, Pliolophus, Schwein nicht nur aus der Aussenwand von Molaren bestehen, sondern auch die damit verschmolzenen Innenhügel enthalten, wie an untern Prämolaren dieser Thiere theilweise deutlich ist. Es scheinen in dieser Beziehung Gradationen vorzukommen, deren vollständige Aufnahme in das vorhergehende Tableau überflüssig war. So ist z. B. die Entstehung der Prämolaren aus seitlich comprimirten Molaren, immerhin mit hauptsächlicher Unterdrückung des hintern Innenhügels durch die

ganze untere Præmolarreihe sichtbar an Dicotyles labiatus, nur an den hintern Præmolaren bei Dicotyles torquatus; ein starker (vorderer) Innenhügel, der aber eher wegzufallen als in die Aussenwand einzugehen scheint, besteht an hintern Præmolaren von Anthracotherium, Palæochœrus, Rhagatherium, Chœropotamus, Entelodon, Archæotherium und der Mehrzahl der lebenden Schweine. Am plötzlichsten erfolgt der Uebergang von vierhügligen Molaren zu einhügligen Præmolaren am Unterkiefer vom Flusspferd.

Es wären also in Bezug auf die Bildung der Præmolaren sowohl für Ober- als Unterkiefer genauer mehrere Reihen aufzustellen, von welchen die erste die Lophiodonten enthielte, eine andere Dicotyles vielleicht mit einigen fossilen Genera, eine dritte die Mehrzahl der fossilen und lebenden schweinartigen Thiere, eine vierte vielleicht Porcus, Phacochœrus, Hippopotamus (rasche Unterdrückung der hintern Zahnhälften in den Præmolaren), eine letzte die Wiederkauer.

Eine zweite Frage, die sich beim Anblick des gegebenen Tableau aufdrängt, ist die, ob diese Gruppirung eine natürliche oder eine künstliche sei. Es lässt sich dies nicht entscheiden, bevor die sehr zahlreichen Lücken im Beobachtungsmaterial besser ausgefüllt sein werden. Allein wenn auch diese Anordnung zum Theil, und namentlich an ihren nicht zu läugnenden schwachen Stellen eine künstliche genannt werden muss, so enthält sie doch offenbar Elemente zu einer natürlichen Gruppirung, die nicht zu verkennen sind; allein alle diese den Charakter der Natürlichkeit an sich tragenden Verwandtschaften bilden nicht parallele, sondern convergirende Linien, deren Vereinigungspunkte wenigstens theilweise schon jetzt als solche durchzuschimmern scheinen; das Tableau würde in Folge dieser Anschauung offenbar eine ganz andere Anordnung gewinnen, wie ja überhaupt alle dichotomischen Tableaux

vielleicht von vornherein auf jedem Gebiete der Natur künstliche zu nennen sind.

Es wäre jedenfalls verfrüht, eine solche bessere Gruppirung jetzt zu versuchen, da die dazu nöthigen Prämissen noch so sehr unvollständig sind. Allein es ist gestattet, einige Linien anzudeuten, die sich schon jetzt als continuirliche und connivirende herauszuheben scheinen. Wie schon beim Milchgebiss angedeutet wurde, kann man sich nicht dem Eindruck entziehen, dass einerseits eine grosse Zahl von Gebisstypen fossiler und lebender Genera sich ohne allen Zwang von gewissen Grund- oder Stammtypen ableiten lassen, ja diese Rückführung auf Centralpunkte zu verlangen scheinen, und dass andrerseits gewisse Formen unmittelbare Uebergangsformen zwischen sonst getrennten Bildungen darzustellen scheinen; *Lophiodon*, *Palæotherium*, *Anoplotherium* haben sich im Obigen wiederholt als solche Grundformen von selbst aufgedrängt. *Diplobune*, *Archæotherium* boten gleich bindende Beispiele von Uebergangsformen zwischen Anoplotherium und schweinartigen Thieren, *Moschus* für den Uebergang von Anoplotherium zu vielen Wiederkauern, *Anchitherium* ein Beispiel eines Verbindungsgliedes zwischen Palæotherium und Pferden.

Aehnliche Beispiele könnten leicht vermehrt werden, doch wäre es gefährlich, der Phantasie zu weiten Raum zu lassen, so lange das Beobachtungsfeld so viele Lücken bietet. Ich begnüge mich daher nur mit einer Andeutung, in welcher Weise die fragmentaren Notizen über die meisten besprochenen fossilen Genera den Inhalt obiger Tabelle vielleicht richtiger gruppiren lassen dürften; das Vorhergehende soll das Verständniss dieses neuen Tableau sichern und namentlich besondere Verbindungslinien zwischen abgeleiteten und Stammformen entbehrlich machen; auch sieht man, dass die Gruppirung der Namen in horizontalem und vertikalem Sinn wirksam sein soll.

Coryphodon. *Lophiodon.* *Listriodon.* **Tapirus.**

Aceratherium. **Rhinoceros** etc.

Titanotherium.

Anchilophus? *Propalæotherium.* **Palæotherium.** *Anchitherium.* *Hipparion.* **Equina.**

Oreodon? **Camelina.**

Anoplotherium. *Chalicotherium.* **Cavicornia.**

Xiphodon. **Cervina.**

Amphitragulus.

Dichobune. *Dichodon.* *Microtherium.* **Moschina.**

Pœbrotherium etc.

Hyopotamus. *Agriochœrus?* **Dicotylina.**

Anthracotherium.

Lophiotherium.

Pachynolophus.

Pliolophus. *Hyracotherium.* *Chœropotamus.* *Entelodon.* *Archæotherium.* *Palæochœrus.* **Suina.**

Rhagatherium etc.

Hippohyus. **Hippopotamus.**

(Mastodon?)

Man wird dieser Gruppirung mit vollstem Recht den Vorwurf grosser Unvollständigkeit machen; sie kann auch wesentliche Fehler enthalten; in weit höherm Grade als bei der Gruppirung lebender Thiere, werden sich bei derartigen Versuchen an fossilen Formen persönliche Anschauungen und Gesichtspunkte geltend machen, die dem Vorwurf der Willkührlichkeit schwerlich entgehen. Jeder solche Versuch prägt uns tief den Eindruck von der grossen Unvollständigkeit unserer dermaligen Kenntniss auch nur in Bezug auf die am häufigsten erhaltenen Reste fossiler Thiere, auf ihr Gebiss ein, und nährt in gleichem Maasse die Gewissheit, dass die Zahl der noch aufzufindenden erloschenen Formen eine sehr grosse sein wird; ja er weist selbst auf mancherlei Punkte hin, welche voraussichtlich durch solche fossile Formen einst eingenommen werden mögen. So werden sich unsre heutigen Dispositionen fossiler Säugethiere, über welche eine spätere Periode ähnlich urtheilen wird, wie wir oft über zoologische Arbeiten des Alterthums zu thun pflegen, nur sehr allmählig vervollständigen und berichtigen; ebenso wird die vollständigere Kenntniss früherer Faunen voraussichtlich noch einen wesentlichen Einfluss üben auf die Disposition ihrer heutigen Nachfolger, deren Anordnung in Einer verticalen Reihe, wie obiges Tableau es grösstentheils thun musste, sich wohl auch als sehr unrichtig herausstellen wird; schon jetzt kann man wohl nicht mit Unrecht gewisse Linien als Linien langsamerer Entwicklung bezeichnen, denen andere durch rasche Vermehrung des Formenreichthums weit voraus eilten. Es erweisen sich, mit andern Worten, gewisse Glieder der heutigen Fauna als stationäre, andere als progressive Typen, wie dies auch auf andern Gebieten der heutigen organischen Schöpfung längst anerkannt worden ist.

Allein eben so scheint hier und da eine Linie, die nur sehr langsam sich entfaltete, plötzlich einen gewaltigen

Aufschwung zu nehmen, und wieder eine andere nach reichlicher Entfaltung zu verkümmern; die gewaltige Ausbreitung der Cavicornia und Cervina in sehr später Periode, die gleichzeitige Verarmung der Moschina im Vergleich zu ihrem frühern Reichthum sind Beispiele der Art, welche indes immer noch durch Vervollständigung unserer offenbar ausserordentlich lückenhaften Kenntnisse ausgelöscht oder durch andere passendere ersetzt werden können.

Immerhin ist es nicht ohne grosse Bedeutung, dass jeder Versuch einer natürlichen Zusammenstellung heutiger und erloschener Säugethiere unverkennbar einen gewissen Parallelismus zwischen den sich ergebenden zoologischen Etappen und der historischen Succession herausstellt; derselbe wird zwar offenbar manchfach durchkreuzt durch die eben berührte langsamere Entwicklung auf dieser, durch rascheren Fortschritt auf jener Reihe; allein diese Ungleichheit der Entfaltung hindert die Erkenntniss von Wurzelformen nicht, mögen nun solche weit zurück liegenden historischen Epochen angehören oder noch jetzt vertreten sein.

Ob nun solche Wurzelformen — seien sie auf ältere Ablagerungen beschränkt, oder noch Zeitgenossen später Abkömmlinge der selben oder benachbarter Stammformen — den Namen Stammform nur in morphologischem oder auch in physiologischem Sinn verdienen, ob unseren morphologischen Deductionen eine physiologische Wahrheit zu Grunde liegt, kann bestritten werden. Allein um innerhalb des hier besprochenen Gebietes zu bleiben, so muss doch die Thatsache, dass durch die grosse Mehrzahl der Säugethiere ein ephemeres Zahnsystem, das in vielen Fällen niemals zur Function gelangt, dem functionellen und bleibenden vorausgeht, und noch mehr der Umstand, dass das erstere den Gesammttypus des Gebisses der Species oder des Genus stets treuer ausdrückt als die Ersatzzähne; — es muss diese Thatsache den Palæontologen auf einen engen Zusammen-

hang der Entwicklungsstadien des Individuums mit denjenigen der Species aufmerksam machen. Auch hätte die bekannte, dem Palæontologen oft sehr mühsame Erfahrung, dass die Zähne fast aller Hufthiere ihr specifisches Gepräge in gleichem Maasse verlieren, als sie sich in vorgerückteren Stadien der Abnutzung befinden, allgemeiner zur Einsicht führen können, dass dieses specifische Gepräge nur den oberflächlichen Faltungen der Schmelzpulpe zukömmt, während die Basis der Zahnpulpe eine weit geringere Manchfaltigkeit der Bildung zeigt; die oben dargelegte, fast zur Identität reichende Aehnlichkeit der Schmelzfalten an der Basis der Keimzähne zweier in der Bildung der Zahnoberfläche so weit aus einander stehender Gruppen wie die Pferde und die Wiederkauer, scheint mir stark für die Richtigkeit der obiger Untersuchung zu Grunde liegenden Methode und also auch zu Gunsten ihrer Resultate zu sprechen. Allein wenn auch diese Methode leider ihre Anwendbarkeit grossentheils verliert bei Untersuchung von Fossilien, so wird sie uns doch über die Beziehungen letzterer zu den heutigen Säugethieren noch manchen Aufschluss geben können.

Die möglichen Beziehungen dieser Resultate zu der Darwin'schen Lehre weiter zu besprechen, liegt nicht im Plan dieser Arbeit; dieser Gesichtspunkt lag ihr überhaupt nicht im mindesten zu Grunde. Allein wenn die sorgfältige Untersuchung irgend eines Gebietes so dringend Abstractionen weckt, welche auch einem anderweitigen Beobachtungsfeld entstammen, so denke ich mich nicht darüber zu beklagen; wenn jene seit alter Zeit wiederholt zu Tage getretene und in neuster Zeit mit so viel Geist vertretene Anschauung den Ausdruck wirklicher nicht nur einer frühern Zeit angehöriger, sondern auch noch jetzt vor sich gehender Thatsachen bildet, so bedarf es zu ihrem Nachweis auch auf dem vorliegenden Gebiet einer weit einläss-

lichern und minutiosern Untersuchung, als bisher; allein jede Wissenschaft wird für diese Anregung, sei das Resultat dieses oder jenes, nur dankbar sein können.

Ich muss es hier auch unterlassen, auf die Schlüsse hinzuweisen, welche aus der Kenntniss des Zahnsystems auf den Bau des Skelets, namentlich der Extremitäten hervorgehen können. Dass die von *Owen* und *Gervais* wieder hergestellte und genauer definirte *Ray*'sche Gruppe der Imparidigitata in engerm Sinn in dem Verhältniss von Molaren und Præmolaren sich kenntlich macht, hat sich seit langem bewährt. Allein der Umstand, dass unter äusserlich unverkennbaren Paridigitata die Artiodactylie selbst an der für dieses Verhältniss allein massgebenden hintern Extremität bei dem Kameel im Tarsus, bei Dicotyles schon im Metatarsus schwindet, ohne sich in so einfacher Weise im Gebiss abzuspiegeln, andrerseits Pliolophus, Coryphodon und andere, nach den bisher bekannt gewordenen Skelettheilen zu schliessen, unpaarigfingrige Thiere in dem gegenseitigen Verhalten von Præmolaren und Molaren des Oberkiefers sich durchaus wie heutige Paridigitata verhalten, fordert zu grosser Vorsicht auf, um so mehr; als auch die früher festgehaltenen Unterschiede zwischen Paridigitata ruminantia und omnivora keineswegs parallele Etappen im Gebiss und im Bau der Extremitäten festzuhalten scheinen, indem z. B. das Lama, mit theilweise aufgelöstem Metatarsus und ganz getrenntem Os scaphocuboideum noch einen ansehnlichen Theil des Wiederkauergebisses besitzt.

Fossile Pferde.

Die vorangehende Untersuchung erleichtert uns wesentlich in der Darstellung der kleinen Details, aus welchen die Beiträge bestehen, die das mir vorliegende Material über einige fossile Pferde mir zu der bisherigen Kenntniss derselben beizufügen gestattet.

Seit der ersten Entdeckung von Pferden, welche von den heute lebenden mit einiger Bestimmtheit unterschieden werden konnten, haben sich die Spuren derselben ziemlich rasch vermehrt, so dass man gegenwärtig eine grössere Anzahl fossiler Pferdearten aufführt, als man lebende kennt.

Dieselben zerfallen von vornherein in zwei Gruppen, von welchen die eine von den heutigen Pferdearten nicht mehr abzuweichen scheint, als diese unter sich, während eine andere nach der Entdeckung von *Kaup* durch den Besitz von drei functionell ausgebildeten Fingern und durch Eigenthümlichkeiten des Gebisses davon erheblich abweicht. Beide Gruppen sind in der alten und neuen Welt durch eine Anzahl von Arten vertreten, allein während die Pferde und die Hippotherien in Europa geologisch scharf getrennt zu sein scheinen, wurden sie wenigstens in Asien bis jetzt

als in einer und derselben Formation zusammengemengt angegeben. [1])

Es erklärt sich dies vielleicht aus der Schwierigkeit der Unterscheidung einzelner Ueberreste der beiden Gruppen, indem ausser der Fingerzahl das Skelet nur sehr unerhebliche Anhaltspunkte zu ihrer Unterscheidung bietet, und auch die Zähne, die am häufigsten erhaltenen Ueberbleibsel, nicht immer einen Schluss auf den Bau des Fusses gestatten.

Noch schwieriger ist die Unterscheidung der Arten innerhalb jeder dieser Gruppen für sich, so dass wohl jeder Beitrag zu ihrer Kenntniss erwünscht sein kann, möge er auch, wie der hier gegebene, eher zum Resultat haben, die bisher aufgestellten Formen einander mehr anzunähern, als, wie es wünschbar schien, sie besser aus einander zu halten.

1. Hipparion.

Die Kenntniss der dreizehigen Pferde hat durch eine Anzahl neuerer Fundorte derselben seit *H. v. Meyer*, *Kaup*, *de Christol* und *Gervais* einen bedeutenden Zuwachs erhalten; am fruchtbarsten hat sich in dieser Beziehung die berühmte Localität von *Pikermi* bei Athen erwiesen, deren Inhalt an Säugethierüberresten erst durch *A. Wagner* und *Roth*, in letzter Zeit durch *Gaudry* [2]) speciell beschrieben worden ist.

Das Genus Hipparion hat überdies durch *Reinhold Hensel*

---

[1]) *Falconer* Catal. of Vertebr. from the Sivalik Hills. Calcutta 1859.

[2]) Ich muss bedauern, die in Publication befindliche Schrift von *Gaudry* Oss. foss. de l'Attique noch nicht zu Gesicht bekommen zu haben.

eine Monographie erhalten [1]), welche zu den sorgfältigsten und schönsten Arbeiten auf diesem Gebiet gehört. Auf dieselbe verweise ich hier auch bezüglich aller litterarischen Nachweise über diesen Gegenstand.

Eine ansehnliche Sammlung von Fossilien von Pikermi, welche das Museum von Basel von Seite des K. Naturalien-Cabinets in Athen erhalten hat, setzt mich in den Stand, trotz der so ausgedehnten Bearbeitungen von Hipparion einige nicht unwesentliche Lücken in der Kenntniss dieses Genus auszufüllen, und ich lasse darauf einige damit sehr verwandte Beobachtungen über das Diluvialpferd folgen, für welches das hiesige Museum ebenfalls ein ziemlich ausgedehntes Material enthält.

Alle Pferdereste aus unserer Sammlung von Pikermi gehören zu der daselbst vorwiegend vertretenen Species, welche durch *Hensel* den Namen *Hipparion mediterraneum* erhalten hat. Von Hipparion brachypus Hensel [2]) vermochte ich nichts wahrzunehmen.

Ausser einem fast vollständigen Schädel enthält nun obige Sammlung eine ansehnliche Anzahl von mehr oder weniger vollständigen Zahnreihen sowohl des Ober- als des Unterkiefers, welche zum weitaus grössern Theil dem bisher weniger bekannten Milchgebiss angehören. Die übrigen Skelettheile werde ich, insoweit sie zu Beifügungen zu Hensels sorgfältiger Arbeit Anlass geben, weiter unten besprechen.

Unsere Bemerkungen beziehen sich aus dem eben angegebenen Grund vornehmlich auf das Gebiss des Unterkiefers, das ja bei dem in Rede stehenden Genus von dem Ersatzgebiss weit mehr abweicht als im Oberkiefer.

Doch glaube ich auch für die Zahnreihe des *Oberkie-*

---

[1]) Abhandl. d. Berliner Academie 1860.

[2]) Berliner Monatsbericht vom 14. August 1862.

fers einige, wie mir scheint, nicht unnützliche Beobachtungen von allgemeinerer Anwendung, die ich in der bisherigen Litteratur vermisse, in kürzester Weise beifügen zu dürfen.

A. Oberkiefer.

1° Im Gebiss des erwachsenen Thieres bieten sich bei *Hipparion* so gut wie bei *Equus* zwei selten trügliche Hülfsmittel zur **Unterscheidung von Molaren und Prämolaren**, welche bisher übersehen worden zu sein scheinen:

Die Schmelzfalten an der Aussenwand oberer Backzähne sind bei Prämolaren und Molaren nicht gleich. Sowohl bei Hipparion als bei Equus finde ich durchgehends an Molaren die beiden vertikalen Schmelzfalten der Aussenwand (sowohl die mittlere als diejenige an der Aussenvorderkante des Zahnes) ziemlich einfach gebildet. An den Prämolaren sind diese Falten merklich breiter und meistens eingeknickt oder gefurcht, bis fast doppelt, und zwar betrifft dies *beide Falten* bei *Equus Caballus*, so dass die Medianfalte sichtlich von hintern nach vordern Zähnen immer breiter wird, dagegen *nur* die vordere oder die *Eckfalte* bei *Hipparion*. Ist auch der Prämolarzahn Fig. 9 unten zu jung, um dies deutlich sehen zu lassen, so wird es schon merklich an M. 1, Fig. 8, und wird evident bei der Untersuchung erwachsener Zahnreihen beider Genera. Für Equus Caballus ist diese Beobachtung leicht zugänglich. Für Hipparion belegen es nicht nur die mir vorliegenden Oberkiefer, an deren Prämolaren die Eckfalte stets entschieden breiter ist als die Medianfalte, sondern selbst gute Abbildungen oberer Zahnreihen, obgleich dieses Verhalten von den Autoren übersehen wurde. So Fig. 1, Tab. III bei *Hensel* für Hipparion mediterraneum, und Fig. 1 bei *Kaup* (Acta Acad. Nat. Cur. 1834, Pl. XII. B) für Hipparion gracile, wo

der Unterschied zwar nur relativ, allein immerhin an den beiden letzten Præmolaren bemerklich genug ist; der vorderste Præmolarzahn stellt dann gewissermassen dies Verhalten im Maximum dar. Auch in Fig. 2, Pl. 19 bei *Gervais* erweist sich hienach der vorderste Zahn als Præmolare, die beiden hintern sowie auch Fig. 3. 4 als Molaren; der Text dazu zeigt auch eine vollkommen richtige Bezifferung dieser Zähne. Die mit Fragezeichen bezeichneten Zähne in Hensels Tafel III können hienach mit Sicherheit definirt werden.

Die *Milchzähne* verhalten sich in dieser Beziehung bei beiden Genera wie die Præmolaren, wovon wiederum Hensels Fig. 2. 4, Taf. III einen treuen Beleg liefern.

Um so auffallender ist nun, dass *Equus fossilis* sich in dieser Beziehung wie Hipparion verhält, und nicht wie Equus Caballus. Unsere Fig. 12 zeigt dies für das Milchgebiss, und Fig. 6. 7, obwohl noch undeutlich, weil Molarzähne, für das bleibende Gebiss.

Ueberdies überragt, so weit ich sehe constant, sowohl bei Equus als bei Hipparion die hintere der beiden halbmondförmigen Marken mit ihrem vordern Horn das Hinterhorn der vordern Marke in den Præmolaren und Milchzähnen, während diese einander zugewendeten Hörner der beiden Marken an Molaren gleichen Alters ziemlich gleich hoch stehen. Mag auch dies Verhältniss nur ein relatives sein [1]), so ist es doch in den erwähnten Tafeln von Hensel und Kaup, sowie auch in unserer Tafel I unverkennbar ausgesprochen.

2° **Milchzähne des Oberkiefers** unterscheiden sich von ihren Ersatzzähnen bei *Hipparion* nicht nur durch ge-

---

[1]) In hohem Alter überragt dann allerdings auch an Molaren die hintere Marke die vordere um Bedeutendes. (Hensel Tab. III, Fig. 10 und ebenso bei Equus).

strecktere Form und unregelmässigere, auch reichlichere Fältelung rings um die Marken und im Hintergrund des vordern Querthales, sondern überdies durch weit tieferes Eindringen des hintern Querthales.

Auch hiefür verweise ich auf die Abbildungen bei *Hensel*. Der letzte Umstand gilt überdies auch für *Equus*, wie unsere Tafel I zeigt, wo das vordere Querthal in einigen Figuren mit α, das hintere mit β bezeichnet ist. Für beide Genera, allein für Equus in weit höherem Grade als für Hipparion, gilt ferner, dass die Milchzähne bekanntlich weit niedrigere Cylinder darstellen, als die Ersatzzähne, und breite, blättrige statt langer, cylindrischer Wurzeln tragen.

3° Ein **vorderster** *knopfförmiger Prämolarzahn*, P. 4, scheint bei Hipparion nach meinen Beobachtungen entweder zu fehlen, oder denn doch sehr früh auszufallen.

4° Um so weniger ist an der constanten Anwesenheit eines **analogen Milchzahnes**, D. 4, zu zweifeln, wovon mir eine Anzahl Exemplare vorliegen. Hienach beurtheile ich den Knopfzahn in Fig. 4, Tab. III bei *Hensel* als Milchzahn, nicht als Ersatzzahn, da ich diesen Zahn in seiner Usur und im Ausfallen stets Schritt halten sehe mit den übrigen Milchzähnen. Auch finde ich weder bei *Bojanus* (Acta Nat. Cur. XII, 2), noch bei *Owen* (Odontogr. p. 572) oder *Hensel* irgend einen genügenden Grund angegeben, warum dieser Zahn nicht als Milchzahn zu beurtheilen sei; denn der Umstand, dass er keinen Nachfolger hat, ist offenbar kein Criterium für einen Prämolarzahn. *Rousseau* (Système dentaire p. 216, Pl. 23 etc.) scheint mir hier richtiger geurtheilt zu haben.

5° Ueber die **obern Eck- und Schneidezähne** von Hipparion bietet mir ein vortrefflich erhaltenes Stück eines sehr jungen Schädels folgenden Aufschluss. Dasselbe besteht aus einem Intermaxillartheil, leider ohne beiliegende Backenzähne. Von den 6 Milch-Schneidezähnen sind die

zwei äussern Paare noch vorhanden, allein das mittlere ist abgestossen, da die weit breitern Ersatzzähne im Durchbruch begriffen sind. Nach der Analogie mit dem Pferd müsste also dieses Hipparionfüllen zwei bis drei Jahre alt geworden sein. 40 Millim. hinter dem äussern hinfälligen Schneidezahn ragt, 3 Millim. im Durchmesser haltend, ein kleines, fast kugliges, knopfförmiges Zähnchen aus dem Kieferrand hervor, welches ich als den Eckzahn erster Zahnung beurtheile. Es sieht dem provisorischen Zähnchen 4, das *Rousseau* (Système dentaire Pl. 23, Fig. 6) am Unterkiefer abbildet, sehr gleich. Ein ganz gleiches geknöpftes Eckzähnchen finde ich in einem Pferdefüllen oben und unten ausgebildet, allein den Schneidezähnen weit mehr genähert als bei Hipparion. Doch hängt diese Distanz vom Alter wesentlich ab. Von der Præmolarreihe steht dies Zähnchen noch um mehr als 60 Millim. ab, so dass eine Verwechslung mit D. 4 nicht möglich war.

B. Unterkiefer.

Es ist nach den Darstellungen von *Hensel* und seinen Vorgängern, von welchen jedenfalls *H. v. Meyer* bisher die besten Abbildungen für Hipparion geliefert, schwer, über das Ersatzgebiss etwas mehreres beizufügen. Auch hier fasse ich daher meine eigenen Beobachtungen in kürzester Weise.

In Bezug auf den **Unterschied zwischen dem definitiven Gebiss von Hipparion und Equus** mache ich hier neben den frühern und allgemein bekannten Angaben hierüber noch auf folgende Punkte aufmerksam.

1° Weit geringere Höhe der Zahnkrone.

1° Geringere Cementbekleidung.

3° Grössere Stärke (Dicke) des Schmelzblechs, was bei den geringern Dimensionen der Zähne von Hipparion nicht ohne Belang ist.

4° Durchgehends stärkere Wellenbildung oder mindestens Körnelung des Schmelzbleches. Fig. 39 stellt dies treuer dar als die meisten bisherigen Darstellungen, namentlich die etwas zu theoretischen von Hensel. Doch zeichnen sich auch hier, wie immer, die Abbildungen H. v. Meyers durch grosse Treue aus (Acta Nat. Cur. XVI, 2, Tab. XXXI). Auch *Quenstedt* hat dies wohl bemerkt (Würtemb. Jahreshefte Jahrg. VI).

5° Symmetrische Ausbildung und rundliche Form der Doppelschlinge aa auf der Innenseite des Zahnes. Hierin liegt der wesentlichste Charakter erwachsener Unterkieferzähne von Hipparion, der sie von denjenigen des heutigen Pferdes stets am sichersten wird unterscheiden lassen. Die erwachsene Unterkiefer-Zahnreihe Fig. 39 ist zu diesem Zweck in Tab. IV neben eine solche vom heutigen Pferd, Fig. 45, gestellt worden. An Fig. 39 ist dabei auf den ersten Blick auffallend, dass die beiden grossen Schmelzschlingen aa der Innenseite, deren Natur früher erörtert worden ist, unter sich fast gleich gebildet, von rundlichem Umriss und nach beiden Seiten so zurück gelegt sind, dass sie nicht über den Umriss des Zahnes vorragen, während dies in Fig. 45 in so starkem Maasse der Fall ist.

6° In Folge dieser ihrer Richtung in der Längsachse des Zahnes kommen diese Schlingen auch in innigere Berührung mit ihren Nachbartheilen. So berührt der hintere Lappen der Doppelschlinge bei Hipparion die analoge Doppelschlinge bb der hintern Zahnhälfte; der Ausgang des hintern Querthales 2, der bei Equus Caballus ziemlich weit offen ist, wird dadurch bei Hipparion ganz zugeschlossen, und derjenige des vordern Querthales 1 mindestens in weit erheblicherm Maasse verengt als bei Caballus.

7° Grössere Gleichförmigkeit der beiden Querthäler 1. 2 bei Hipparion, während das vordere bei Caballus we-

nigstens in seiner vordern Hälfte stets sehr unsymmetrisch ausfällt.

8° Grössere Abplattung (Compression im Sinne der Längsachse) an der Vorderseite des Zahnes bei Hipparion; die vorderste Schmelzschlinge, oder das vordere Horn des Vorjochs legt sich in Folge davon dergestalt in die Quere, dass es sich innen und aussen fast über den Umriss des Zahnes ausbreitet; ähnlich wie dies unter den Wiederkauern beim Schafe der Fall ist, dessen Unterkieferzähne sich durch dieses Merkmal am besten von benachbarten Genera und vor allem von den Zähnen der Ziege unterscheiden lassen. Diese Ausbreitung des vordersten Schmelzblattes in die Quere geht sogar so weit, dass hier und da auf der Aussenseite isolirte Usurflächen entstehen, indem das Cement kleine Partikeln jenes Blattes isoliren kann. Allein es ist dies ein rein zufälliger Umstand, den ich an unsern Zahnreihen wiederholt beobachtet habe. Er kömmt daher auch nicht einer besondern Species zu, sondern bildet eine Eigenthümlichkeit des Genus; man findet ihn daher selbst bei sehr vorgerückten Zähnen sowohl bei Hipparion mediterraneum (P. 2 und M. 1 in unserer Fig. 39), als bei Hipparion gracile (Tab. XXXI bei H. v. Meyer), und zwar sowohl im definitiven als im Milchgebiss (s. unten Fig. 28. 29).

Eine Andeutung dieser Bildung findet sich nun sonderbarer Weise selbst am vordersten Zahn der ganzen Reihe, sowohl im provisorischen als im definitiven Gebiss (Fig. 29 und 39), in Form der kleinen vertikalen Schmelzfalte a^1, die doch kein Motiv in einer Compression des Zahnes durch einen ihm voranstehenden hat.

Um so auffallender ist es, dieses Fältchen a^1 abnormer Weise zu einer ganz übermässigen Grösse anschwellen zu sehen, wie dies im Zahn Fig. 38 der Fall ist, welcher in einem vorzüglich erhaltenen unverletzten Unterkiefer im

linken Ast dem analogen der rechtseitigen Zahnreihe Fig. 39 gegenüberstand, allein hier absichtlich der Vergleichung halber ebenfalls rechtseitig dargestellt ist. Es ist hier offenbar der mächtige Schmelzpfeiler a^1 Fig. 38 der Repräsentant des Fältchens a^1 in Fig. 39. Der nämliche Zahn trug überdies einen andern Excess in dem isolirten Schmelzpfeiler der Innenseite, dessen Erklärung später folgen wird. Die übrigen Zähne der linken Unterkieferreihe waren vollkommen normal gebildet.

9° Die Eckzähne sind im erwachsenen Alter von den Schneidezähnen nur durch eine sehr geringe Lücke getrennt und den letztern ähnlicher als beim Pferd, selbst an einem Unterkiefer, den ich der starken Ausbildung dieser Zähne halber als männlich ansehen muss.

Die Zeichnung Fig. 39 dient auch zur Erläuterung der **Unterschiede der Præmolaren und Molaren des Unterkiefers.**

Sowohl bei Hipparion als beim Pferd sind vorerst bekanntlich Præmolaren stets gestreckter als Molaren. Allein überdies ist ersichtlich, dass in beiden Genera die Molaren, und zwar von M. 1 nach M. 3 in zunehmendem Grade, stets in ihrem hintern Theil sich ungehemmter ausbilden, dergestalt, dass der Doppellappen bb der hintern Zahnhälfte und besonders seine hintere Schlinge immer freier ausgebildet ist, während diese an Præmolaren sich nur unvollkommen entwickeln kann. Umgekehrt entfaltet sich der vordere Zahntheil freier an Præmolaren, so sehr, dass wieder der vorderste Zahn P. 3 oder auch D. 3 diesen Theil zur excessiven Entwicklung bringt.

Ferner ist bemerkbar, dass die Abtrennung des Zahnes in eine vordere und eine hintere Hälfte durch die von aussen eindringende mediane Falte an Molaren durchgehends stärker ausgesprochen ist als an gleich alten Præmolaren.

Das letztere Verhältniss ist zwar bedingt durch die

frühere Abtragung der vordern Zähne und folglich von relativer Natur, allein es ist nichtsdestoweniger zur Erkennung der Stellung auch isolirter Zähne sehr dienlich.

Alle diese Umstände treten bei sorgfältiger Vergleichung guter Abbildungen gleich in die Augen. Ich citire dafür nicht nur die unten beigefügten Figuren 28. 29. 32. 39, sondern auch die Abbildungen bei *H. v. Meyer*, *Kaup*, *Gervais* [1]), *Hensel*.

Eine einlässlichere Besprechung verdient nun vor allem das **Milchgebiss von Hipparion.**

Während das Gebiss des Oberkiefers den so auffälligen Genus-Charakter sowohl im Milchgebiss als im Ersatzgebiss an sich trägt, weicht das Milchgebiss des Unterkiefers so sehr von dem pferdähnlichen Ersatzgebiss ab, dass die zuerst entdeckten Milchzähne mit Prämolaren neuer Species verwechselt wurden, ein Irrthum, vor dem in der That nur der Anblick von Milchzähnen neben den Ersatzzähnen in einem und demselben Unterkiefer schützen konnte. Und diese Abweichung der Milchzähne ist um so auffallender, als der Zuthat, welche ihnen über das Ersatzgebiss hinaus zukömmt, keine Bildung in dem Gebiss des Oberkiefers zu entsprechen scheint.

Man könnte dadurch auf die Vermuthung geführt werden, dass das Genus Hipparion uns bereits einen Uebergang von einer noch ältern und uns noch unbekannten Form von pferdeartigen Thieren zu Hipparion und selbst zu Equus vor Augen stellte, eine Form, welche auch im bleibenden Gebiss die sonderbare Zuthat der vorübergehenden Zähne von Hipparion besessen hätte, denn letzteres scheint nur in der Jugend Hipparion zu sein, später aber schon zu Equus heranzuwachsen.

---

[1]) Paléontologie Pl. 19, Fig. 6 und Bulletin Soc. géol. de France 1858, Pl. IV, Fig. 5.

Es wäre dies eine Parallele zu dem americanischen Genus Merychippus, welches nach den Angaben *Leidy's* in der Jugend die Zähne von Anchitherium, im erwachsenen Alter solche von Equus trägt. [1])

Mag man solche Gedanken auch als in das Bereich der Naturphilosophie gehörig verurtheilen, so würde doch eine solche Naturphilosophie, die sich auf scrupulose Verfolgung des Schicksals einzelner Organ-Eigenthümlichkeiten stützte, mit Recht fordern dürfen, sorgfältig unterschieden zu werden von jener, deren Eigenthümlichkeit gerade in der Lossagung von gewissenhafter Beobachtung bestand. Allein ich glaube selbst einen so gemilderten Vorwurf leerer Speculation abweisen zu können durch den unten zu liefernden Nachweis, dass gerade jene Eigenthümlichkeit der Milchzähne von Hipparion sich mit einer auffallenden Zähigkeit über die Geschichte dieses Genus hinaus bis in die Periode des Genus Equus erhalten hat

Das Milchgebiss von Hipparion ist bereits abgebildet bei *Gervais* Paléontologie franç. Pl. 19, Fig. 8. 9. 10, von Cucuron unter dem Namen Hipparion mesostylum und diplostylum; dann gehört dazu wahrscheinlich der einzelne Zahn Fig. 3 in *Quenstedt's* Abhandlung [2]), sowie der von *H. v. Meyer* richtig erkannte Zahn Fig. 1—4, Tab. XXX von Eppelsheim, und endlich die Zahnreihe Fig. 5, Tab. XI von Pikermi bei *A. Wagner* [3]).

Ich habe von diesem Milchgebiss vier Altersstufen abgebildet auf Tab. III, und zwar in fortschreitender Linie von Fig. 31 zu 29, 32 bis 28.

1° Die Milchzähne unterscheiden sich vorerst von den Ersatzzähnen durch denselben Unterschied in der Form, wie

---

[1]) Proceed. Acad. Nat. Sc. Philadelphia 1858, p. 26.

[2]) Würtemberg. naturw. Jahreshefte VI. Jahrg., Heft 2.

[3]) Bayrische Academie VII, 1855.

bei Equus. Sie sind nemlich noch sehr merklich gestreckter und comprimirter als selbst Præmolaren, geschweige denn Molaren. Schon hieran lassen sich Milchzähne sehr leicht erkennen; denn diese Schlankheit der Form wiederholt sich in allen einzelnen Partien des Zahnes. So sind die Doppellappen aa, bb der beiden Halbmonde offenbar weit gestreckter als bei Ersatzzähnen (Fig. 39) und erlangen nur in ganz hohen Graden der Abnutzung die rundlichen Durchschnitte wie an letztern.

Diese Bemerkung betrifft in höherm Grade den Doppellappen des hintern Halbmondes bb, welcher namentlich sehr in die Länge gestreckt und dabei immer schiefer verzerrt ist als die Lappen des vordern Halbmonds. Der hintere wird dadurch dem vordern Doppellappen weit ähnlicher als in Ersatzzähnen, und selbst in alten Milchzähnen ist vor allem die hintere Schlinge des hintern Doppellappens bb weit stärker ausgebildet als in jüngern Stadien von Ersatzzähnen oder sogar von Molaren. Vergleiche z. B. in dieser Beziehung D. 1 und M. 1 in Fig. 28 und 32.

2° Eine fernere Folge der gestreckten Form der Milchzähne besteht darin, dass der Eingang in die zwei Querthäler stets offener ist, als an Ersatzzähnen; er schliesst sich nur in ganz abgenutzten Zähnen (D. 2, Fig. 28).

3° Aus demselben Grunde ist die äussere Bucht zwischen den beiden Zahnhälften an Milchzähnen stets offener als an Ersatzzähnen.

Alles dieses tritt nicht nur bei Vergleichung der Figuren unserer Tafel III mit Fig. 39, Taf. IV an den Tag, sondern auch in den vortrefflichen Zeichnungen bei *Gervais* (Fig. 6. 7 Ersatzzähne, Fig. 8—10 Milchzähne), der im Text auch darauf aufmerksam macht.

4° Ganz constant und also leitend ist ein fernerer bisher ganz unbeachteter Unterschied zwischen beiden Gebissen. Es fehlen im provisorischen Gebiss durchgehends und

während seiner ganzen Dauer die starken Schmelzfalten, welche an Ersatzzähnen vor allem in dem Hintergrund des vordern Querthales 1 regelmässig, allein schwächer auch am Vorderrand des hintern Querthales 2 vorkommen, wie denn überhaupt die Fältelung des Schmelzbandes an untern Milchzähnen viel spärlicher ausfällt als an Ersatzzähnen; dies ist um so auffallender, als an den obern Backzähnen das Verhältniss eher umgekehrt ist.

Der eben erwähnte kleine Umstand, die Falte im Hintergrund des vordern Querthales von Ersatzzähnen, ist so constant, dass er allein schon in weitaus den meisten Fällen hinreichen würde, Ersatzzähne von Milchzähnen zu unterscheiden. In treuen Zeichnungen findet man daher diese Falte auch von dem Zeichner nirgends vernachlässigt. In den Abbildungen von *Gervais*, von *Kaup*, von *H. v. Meyer*, sogar in der sonst nicht gerade empfehlenswerthen, eher einen durchgesägten Zahn darstellenden Zeichnung von *Hensel* [1]), ist sie nirgends vergessen, obschon von den Autoren nirgends erwähnt. Sie mag indes gelegentlich wohl auch fehlen, und zwar scheint mir dies für P. 3 sogar Regel zu sein. (S. unten P. 3, Fig. 38 und 39, ferner P. 3, Fig. 3 der *Kaup*'schen Tafel, ebenso P. 3 in Fig. 19, Tab. XXXI bei *H. v. Meyer*, selbst in P. 3, Fig. 1, Tab. IV bei *Hensel*). In dem Unterkiefer von Alcoy (Valencia) mit den vier hintersten Zähnen (nicht vordersten, wie der Text pg. 166 aus Versehen angiebt), den *Gervais* abbildet (Bullet. Soc. géol. de France a. a. O.), fehlt sie auch an M. 1.

---

[1]) Hensel's halbschematische Darstellungen so complicirter Zähne leisten offenbar einen weit geringern Dienst als treue directe Copien der Natur; diese lassen andere Beobachter nachbeobachten, jene bieten nur die nicht immer vollständige Beobachtung des Autors. Wie vortheilhaft unterscheiden sich davon namentlich alle, auch die ältesten Zeichnungen von H. v. Meyer, die auf den ersten Anblick unbedingtes Zutrauen abgewinnen.

5° Der auffallendste Charakter der Milchzähne von Hipparion liegt indes in der schon erwähnten Ausbildung von Basalsäulen an der Aussenseite.

Solcher accessorischen Basalsäulen finden sich scheinbar zwei, d. h. eine mittlere im Milchgebiss, eine vordere im Milch- und im Ersatzgebiss, wo sie schon erwähnt wurde. Die letzte, als die constantere, veranlasste dann *Gervais*, nach Erkennung der provisorischen Natur des Mittelsäulchens zur Feststellung der Species Hipp. prostylum. Allein es ist leicht zu zeigen, dass gerade dieses vordere Säulchen weit unwichtiger ist als das hintere oder Mittelsäulchen. Es entspricht auch, wie wir schon gesehen haben, keineswegs dem Mittelsäulchen, sondern es ist analog dem früher beschriebenen Fältchen b an der Aussenseite des Vorderhorns der hintern Zahnhälfte (Taf. III und IV). Es verdient auch den Namen Basalsäule keineswegs, denn es bildet nur an jungen Zähnen, sowohl provisorischen als bleibenden, die oft anfänglich durch Cement eingehüllte und überbrückte Aussenkante des hier ähnlich wie beim Schaf in die Quere gedrückten Vorderhorns der vordern Zahnhälfte. Man findet es seiner verschiedenen Entwicklung halber in den verschiedenen Altern des Zahnes sehr verschieden ausgebildet. Sein Anfang, als flügelartige seitliche Erweiterung des vordersten Halbmondhornes ist sichtbar an dem Keim des hintersten Milchzahnes D. 1 in Fig. 31, sowie in dem genau gleich alten Zahn von Eppelsheim Fig. 2, Tab. XXX. b. *H. v. Meyer;* hier reicht es nicht bis an die Oberfläche des Zahnes; später treten eine bis zwei kleine isolirte Usurstellen auf (Fig. 29), noch später verschmelzen dieselben mit der Usur des übrigen Theiles des Halbmonds (Fig. 28. 32). Da übrigens die eigentliche Spitze dieses Horns sich auch auf der Innenseite bis über den Umriss des Zahnes hinausdrängt, so wäre es leicht mög-

lich, dass auch an der Innenseite der vordern Zahnhälfte sich solche kleine Schmelzinselchen fänden.

Aus der Natur dieser angeblichen Basalsäulen ergiebt sich nun von selbst, warum D. 1 sowohl als P. 1 dieses Säulchen entweder gar nicht oder doch kaum angedeutet enthalten, wie dies schon *Hensel* bemerkte. Der vorderste Zahn besitzt eben ein ungestört entwickeltes, nicht in die Quere gedrücktes Vorderhorn a. Wenn daher Spuren jenes Säulchens sich finden, so sind sie nur äusserst schwach, wie an D. 3 Fig. 29, an P. 3 Fig. 39. Um so auffallender war daher die excessive Entwicklung dieses Fältchens in Fig. 38.

Eine eigentliche Basalwarze, analog derjenigen der Hirsche, ist dagegen das Mittelsäulchen x, welches den Milchzähnen ausschliesslich zukömmt; dies ergiebt sich aus seiner Form an Keimzähnen, wo es, durchaus wie bei Hirschen, vollkommen frei steht, mit zwei Wurzeln aus beiden Zahnhälften entspringend (x Fig. 31). Später erhält es eine einfache oder doppelte Usurfläche (Fig. 29); da aber das Säulchen auf breiter und zweiwurzliger Basis aufsitzt, so wird schliesslich diese Usurstelle breit und lappig, selbst doppelt (Fig. 32 und 28 unten und Fig. 8, Pl. 19 bei *Gervais)*.

Die Rolle dieser Basalwarzen ist diejenige solcher Bildungen überhaupt, nemlich Vergrösserung der Kaufläche in spätern Stadien der Function. Auch entsprechen diese Basalwarzen von Hipparion in jeder Beziehung den ähnlichen Bildungen bei Wiederkauern.

Bei Untersuchung zusammengehöriger Ober- und Unterkieferstücke von Hipparion bemerkt man, dass hier wie beim Pferd die Oberkieferzahnreihe um einen geringen Betrag, etwa um $^1/_4$ einer Zahnlänge hinter der Zahnreihe des Unterkiefers zurücksteht, etwas weniger als bei Wiederkauern. Als Antagonist des medianen Schmelzpfeilers an

der Innenseite der Oberkieferzähne wirkt dabei die hintere (und jeweilen höhere) Schlinge des Doppellappens aa der Unterkieferzähne. Und hinwiederum wird die mediane Aussenwarze x der Unterkieferzähne, genau wie bei Hirschen, allmählig abgetragen durch das Vorjoch der Maxillarzähne.

Von Interesse ist schliesslich, dass sich schwache Spuren einer solchen Basalwarze sogar in der hintern Furche der Aussenseite zeigen (x^1 Fig. 31), obschon hier, an D. 1 nicht ein neuer Halbmond beginnt, sondern nur die hintere Schlinge des zweiten innern Doppellappens. Es liegt darin eine sehr merkwürdige Andeutung, dass hier ein dritter Halbmond beginnen sollte, der auffallender Weise den Pferden fehlt, während er nicht nur den Wiederkauern, sondern auch den Anchitherien, den Anoplotherien und Palæotherien zukömmt.

Von einem vordersten Præmolar- oder besser Milchzahn, D. 4, habe ich an einer grossen Anzahl von Unterkiefern jeden Alters nur in einem einzigen Fall eine nur linkseitige Spur in Form einer sehr kleinen Alveole gesehen, welche an dem rechtseitigen Aste gänzlich fehlte. Ich muss daher glauben, dass der Zahn viel unbeständiger ist als sein Antagonist im Oberkiefer. Jener Fall bezieht sich auf einen Unterkiefer, der noch junge Milchzähne trug. Auch hier würde daher für das vorderste Zähnchen die Bezeichnung P. 4 statt D. 4 schlecht passen.

C. Skelet.

Ausser den schon erwähnten Schädeltheilen enthält unsere Sammlung von Hipparionresten aus Pikermi Stücke von fast allen übrigen Skelettheilen; am reichlichsten sind die Halswirbel und die Extremitätenknochen vertreten, letz-

tere zum Theil mit vortrefflich erhaltenen und in ihrer natürlichen Verbindung gebliebenen Fusswurzeln.

Die Knochen des Rumpfes bieten keinen Anlass zu speciellen Bemerkungen. Sie stimmen im Allgemeinen mehr mit denjenigen des Esels überein als mit denjenigen des Pferdes, und in noch höherm Maasse mit denjenigen des mir nur durch die Blainville'sche Abbildung bekannten Equus Burchelli.

Dies gilt in besonderm Grade für den in unserer Sammlung mehrfach vertretenen ersten **Halswirbel**, welcher durch das freie Vorragen der vordern Gelenkfortsätze, die Form des zwischen ihnen befindlichen dorsalen Bogenausschnittes, die auffallende Ablösung und schmale Form der Seitenflügel und die geringe Weite der Gefässöffnungen demjenigen von Equus Burchelli sehr ähnlich ist.

Oberarm. Wir besitzen von demselben vier Stücke, wovon indes ein einziges vollständig ist, die übrigen aber nur in der untern Hälfte erhalten sind. Der vollständige, einem jungen Thiere angehörig, misst 255 Millim. (bei einem erwachsenen arabischen Pferd 320). Er unterscheidet sich von demjenigen des Pferdes nur in seinem obern Kopf durch höhern steilern Rollhügel und schwächere Ausbildung des mittlern Rollfortsatzes.

Der **Oberschenkel**, in einem unversehrten erwachsenen Exemplar vorhanden, hat so ziemlich dieselbe Länge wie beim Pferd (410 Millim., bei einem arabischen Pferd 440), allein er ist bedeutend schlanker, und der grosse Trochanter steigt weit steiler und höher auf als beim Pferd, ein Umstand, der auch bei Equus Burchelli wiederkehrt. Die Abbildung bei *Kaup* stellt dies für Hipparion gut dar.

An dem **Vorderarm**, der uns fehlt, hat *Hensel* nachgewiesen, dass die Ulna, wenn auch mit dem Radius verwachsen, doch in ihrer ganzen Länge ununterbrochen vorhanden und namentlich am hintern Kopf des Vorderarms

noch so deutlich wahrnehmbar sei, wie beim Pferd, wo zwar die Ulna in der Mitte erlischt. Schon der Vorderarm von Hipparion deutet also auf eine im Verhältniss zum Pferd vollständigere Ausbildung, die dann in noch ausgedehnterem Maasse den wesentlichen Charakter der Hand ausmacht. Das Verhalten beim Pferd, das keinem sorgfältigen Anatomen entgehen konnte, ist dabei von Hensel vortrefflich beschrieben.

Hensel spricht die Erwartung aus, dass dasselbe Verhalten auch am **Unterschenkel** wiederkehren werde, weil auch beim Pferd das Dasein eines untern Köpfchens der Fibula selbst an ganz erwachsenen Unterschenkelknochen leicht nachweisbar ist. Allein er erwog dabei nicht genügend, dass die hintere Extremität des Säugethieres durchgehends eine grössere Reduction namentlich in der Breite zeigt, als die vordere, wie sich dies ja beim Pferd selbst in der Form des Hufes am Vorder- und Hinterfuss bemerklich macht.[1])

In der That finde ich auch die Fibula von Hipparion, wie am Pferd, in der Mitte unterbrochen. Das obere Stück, das in einem Exemplar in unserer Sammlung erhalten ist, ist wie beim Pferd von der Tibia unabhängig und von gleicher Gestalt wie dort. Gegen die Mitte der Tibia erlischt aber die Fibula, um, mit ersterer verwachsen, nur als äusserer Knöchel wieder aufzutreten. Diese Verbindung mit der Tibia erfolgt selbst bei Hipparion sehr früh; sie ist schon eingetreten an einem sehr jungen, abgelösten untern Epiphysenstück, welches mir vorliegt und das um $^1/_3$ kleiner ist als die Epiphyse einer ganz erwachsenen Tibia. Allein während die Furche, welche den Fibularantheil der untern Gelenkfläche von der Tibialportion trennt, noch sehr deutlich ist an jenem jugendlichen Knochen, so ist bei den

[1]) *Owen*, On the Nature of Limbs p. 26.

erwachsenen Exemplaren am äussern Knöchel, über welchen die tiefe Rinne des Peronæus longus verläuft (ein fernerer Beweis für die Anwesenheit des untern Endes der Fibula), jene Furche nicht stärker angedeutet als beim Pferd.

Auch in ihrer Form unterscheidet sich die Tibia von Hipparion nicht merklich vom Pferd. Sie ist nur in ihrem untern Theil von vorn nach hinten mehr abgeplattet als dort; ferner ist die Tuberosität an der Innenseite des untern Kopfs bei Hipparion schwächer ausgeprägt als beim Pferd und die erwähnte Sehnenrinne des äussern Knöchels tiefer.

Die volle Länge des Knochens beträgt 345 Millim. (an dem erwähnten Pferdeskelet 380).

Den **Tarsus** von Hipparion besitzen wir in zwei vollständigen Partien mit den noch in ihrer natürlichen Verbindung gebliebenen Metatarsalknochen, sowie in einer Anzahl einzelner Stücke, namentlich vom Astragalus.

Wie *Hensel* finde ich den **Astragalus** von Hipparion demjenigen des Pferdes sehr ähnlich; ich muss indes beifügen, dass doch das untere oder Naviculargelenk, entsprechend der Form des Os naviculare selbst, merklich weniger in die Quere gezogen ist, als beim Pferd. Der quere Durchmesser dieser Gelenkfläche (37—41 Millim. an unsern fünf Astragali, also wie bei Hensel) bleibt auch hinter dieser Dimension am Astragalus des Pferdes um einen stärkern Betrag zurück als die übrigen Dimensionen.

Am **Calcaneus** ist die kleine Gelenkfläche für den Astragalus am innern Rand des Processus anterior ausgedehnter als beim Pferd und verschmilzt mit der obern Gelenkfläche für den Astragalus.

Das **Os naviculare** Tarsi scheint mir, trotz der auch von mir beobachteten Schwankungen der Form, doch durchgehends eine weniger in die Quere gezogene Gestalt zu

besitzen, als beim Pferd, wie schon beim Astragalus erwähnt wurde; namentlich finde ich den nach aussen gerichteten Zipfel, der an das Würfelbein grenzt, kürzer als beim Pferd.

An dem **Os cuboideum** Tarsi vermag ich nicht so bedeutende Abweichungen vom Pferd wahrzunehmen, wie sie *Hensel* darstellt, wahrscheinlich weil sein Exemplar dieses Knochens ein isolirtes und etwas verwittert war. Doch finden sich immerhin einige Abweichungen, und zwar mehr als an irgend einem andern Fusswurzelknochen.

Wir besitzen diesen Knochen noch an Ort und Stelle an einer vollständigen Fusswurzel, von der ich nur Astragalus und Calcaneus abzulösen wagte, während die übrigen Knochen noch durch den bekannten rothen Thon zusammengelöthet sind.

Die Hauptabweichung vom Pferd scheint mir in der comprimirten Gestalt und relativ grössern Länge (von vorn nach hinten) des Hipparion-Würfelbeines zu liegen. Diese Form rührt theilweise davon her, dass der Metatarsus an sich schon weit comprimirter ist, als beim Pferd, und sich daher auch die beiden Griffelbeine weiter hinten ansetzen, als beim Pferd, namentlich das äussere, — so sehr, dass ja beide in normaler Lage hinten mit den Rändern an einander stossen. Diese seitliche Compression der Fusswurzel und des Fusses ist auch in allen Theilen des Tarsus mehr oder weniger bemerkbar, allein am meisten im Würfelbein.

Allein dazu kömmt noch der Umstand, dass bei Hipparion der stumpfe, frei nach hinten vorragende Muskelfortsatz des Würfelbeins (für die äussere Sehne des Musc. tibialis anticus) sich stark nach hinten verlängert, ähnlich wie dies bei Palæotherium der Fall ist (s. z. B. Cuvier Oss. foss. III, Pl. XVII, Fig. 7); das Würfelbein wird hiedurch gewissermassen dem Os pisiforme der Handwurzel

ähnlicher, dem es zwar nicht homolog, aber nach seiner Stellung analog ist.

Die Gelenkflächen der innern und untern Seite des Würfelbeines wagte ich nicht bloszulegen; allein an einem zweiten Tarsus mit abgelöstem Würfelbein ist sichtbar, dass wirklich, wie *Hensel* schon angab, die beim Pferd ziemlich deutliche Gelenkfläche zwischen Os naviculare und cuboideum bei Hipparion gänzlich fehlt, indem an der sonstigen Berührungsstelle des Naviculare dessen Aussenseite so schief abgeschnitten ist, dass sie nur mit dem obern Rand das Würfelbein berührt.

An den **Ossa cuneiformia** konnte ich ebenfalls die schon von Hensel gemachte Beobachtung bestätigen, dass das innere derselben, welches beim Pferd und beim Esel in der Jugend seine Entstehung aus mesocuneiforme und entocuneiforme direct durch Trennung der beiden Knochen an den Tag legt, bei Hipparion auch im erwachsenen Zustand deutlicher als beim Pferd abgeschnürt ist in einen vordern Theil (Mesocuneiforme) von unregelmässig würfelförmiger Gestalt, gelenkend mit Metatarsus und innerem Griffelbein — und in einen weit grössern innern Theil (Entocuneiforme), der nach unten das Griffelbein trägt, nach oben das Kahnbein stützt und fast gänzlich quer liegt, d. h. nach der äussern Seite hinüber gedrückt, parallel mit dem vordern Rand des Tarsus, während es beim Pferd viel mehr nach hinten frei steht. Diese quere Lage des Entocuneiforme geht so weit, dass es an der Hinterseite selbst das äussere Griffelbein berührt, von welchem es beim Pferd weit getrennt bleibt.

Der Tarsus des Hipparion steht in dieser Beziehung in der Mitte zwischen demjenigen des Pferdes mit mehr verschmolzenem Keilbein und demjenigen von Palæotherium mit drei getrennten keilförmigen Beinen.

Vom Carpus besitzen wir leider kein einziges Stück.

Dagegen liegt vom **Metacarpus** ein vollständiges Exemplar vor, am untern Ende mit dem äussern Griffelbein noch verbunden.

Dieser Knochen ist von demjenigen des Pferdes sehr deutlich verschieden, namentlich an seinem obern und untern Ende; am obern Ende durch weit stärkere Wölbung des Knochens und also weit stärkere Krümmung des Vorderrandes der obern Gelenkfläche, ferner durch ganz andere Anlagerung der Griffelbeine. Beim Pferd sind dieselben in den Metacarpus tief eingedrückt, so dass die obere Gelenkfläche desselben zu ihrer Aufnahme tiefe Ausschnitte hat. Bei Hipparion sind diese Ausschnitte seicht, so dass am hintern Rand der mittlere Theil der Gelenkfläche nur wenig über die Seitenränder vorragt.

Ueberdies ist der ganze Knochen nicht so symmetrisch gebildet wie beim Pferd, sondern sehr deutlich in seiner Länge so gedreht, dass er in seinem obern Theil auf der äussern Seite stärker ist (was deutlich wird in der von Hensel gut beschriebenen starken Ansteigung der obern Gelenkfläche nach aussen) — in seinem untern Theil dagegen stärker an der Innenseite.

Hiedurch wird der Metacarpus von Hipparion demjenigen der übrigen dreizehigen Hufthiere, sowie demjenigen der Wiederkauer ähnlich, wo dieselbe Vertheilung des Volumens in einer die Längsachse des Knochens von oben und aussen nach unten und innen kreuzenden Linie im Vorderarm und im Metacarpus sehr deutlich ist.

Schon dieser Umstand würde an sich mit Sicherheit darauf schliessen lassen, dass bei Hipparion so gut als bei Wiederkauern das äussere Griffelbein am obern Ende stärker sein werde, als das innere, das innere Griffelbein aber unten stärker und länger als das äussere, wie dies schon an lebenden Pferden unverkennbar der Fall ist (nach Blainville Ostéographie am stärksten bei Equus Burchelli). Es

ist dies auch für Hipparion von *Hensel* deutlich nachgewiesen worden.

Volle Länge des Metacarpus	246	Millim.
Obere Gelenkfläche von innen nach aussen	45	„
von vorn nach hinten	36	„
Untere Rolle von innen nach aussen	39	„
Seitenfläche der Rolle innen	28½	„
aussen	26½	„
Breite der Diaphyse in der Mitte	32	„

Metatarsus. Derselbe ist von *Hensel* an sehr vollständigen Exemplaren abgebildet und beschrieben worden. Wie der Metacarpus ist er weit schlanker und auf der Vorderfläche weit gewölbter als beim Pferd, und die Vertheilung des Volumens an die Aussenseite des obern und die innere Seite des untern Kopfs ist auch hier bemerkbar. Die Grenzkanten für die Griffelbeine sind unten weit schwächer als am Metacarpus.

Die **Griffelbeine**, welche *Hensel* theilweise fehlten, haben wir in einem links- und einem rechtseitigen Mittelfussstücke fast vollständig und in ihrer natürlichen Lage; hier zeigt sich vor allem, dass das äussere Griffelbein in seinem obern Theil um ein Drittheil stärker ist als das innere. Der Durchmesser von vorn nach hinten beträgt am äussern Griffelbein 26½ Millim., am innern 19½. Auch ragt das äussere in seinem ganzen Verlauf weit mehr nach hinten vor, als das innere, allein sein unteres Ende überragt das innere Griffelbein an Länge nur um weniges (bei den lebenden Pferden ist der Längenunterschied der Griffelbeine des hintern Fusses unmerklich); dagegen ist zu vermuthen, dass das Köpfchen des innern Griffelbeines an Stärke das äussere übertroffen haben wird (leider fehlt uns dasselbe); mit gleichem Recht darf man erwarten, dass der Finger, den das innere Griffelbein trug, stärker war als

der äussere, wie dies ja bei heutigen Multungula und Wiederkauern immer eintrifft.

Damit steht offenbar der von *Hensel* (pag. 72) gegebene, äusserst interessante Nachweis im engsten Zusammenhang, dass in den nicht seltenen Fällen, wo überzählige Phalangen an dem heutigen Pferde auftreten, dieselben immer am innern und niemals am äussern Griffelbein erscheinen.

Dies hindert nicht, den vierten Finger als den im Verhältniss zum zweiten stärker entwickelten zu betrachten, da die Reduction desselben von unten anfängt und nicht von oben. Wir dürfen daher sicher annehmen, dass bei Geschöpfen mit noch reducirterem Fuss als das Pferd das innere Griffelbein früher schwinden würde als das äussere. Die normale Reihenfolge der Finger, von dem rudimentärsten zum vollkommensten, ist daher, wie *Owen* schon angab (Nature of Limbs pg. 33), 1. 5. 2. 4. 3, und nicht 1. 5. 4. 2. 3 (Hensel pg. 75).

Eines der wichtigen und schönen Resultate der *Hensel*'schen Arbeit besteht in dem Nachweis, dass der Vorderfuss von Hipparion nicht nur drei, sondern fünf Metacarpalknochen trägt.

Wie verhält sich in dieser Beziehung der **Hinterfuss**? Ich finde an den zwei vortrefflich erhaltenen Tarsalstücken unserer Sammlung keine Spur von erstem und fünftem Metatarsus, weder in dem Thon, der dieselben auf die sorgfältigste Art umhüllt hatte, noch etwa irgend welche Spuren von Gelenkberührungen an den übrigen, in vollster Integrität erhaltenen Knochen.

Man darf daraus schliessen, dass, so gut wie bei unsern lebenden Ungulaten, ohne Ausnahme der Hinterfuss reducirter ist als der Vorderfuss, so auch bei Hipparion der Hinterfuss nur drei Mittelhandknochen besass, obwohl der vordere deren fünf trug.

Accessorische Griffelbeine (dem 2. und 5. Finger entsprechend) finden sich ja auch bei unsern Wiederkauern nur am Carpus, wobei immer das äussere (5) selbstständig und grösser, das innere (2) kleiner und verwachsen mit dem Nachbar. Am Tarsus fehlen aber beide vollständig. So beim Rind, Hirsch, Steinbock, Bison etc. Auch finden sich nach *Hensel* überzählige Phalangen am Pferd stets am Vorderfuss.

3. Equus fossilis.

In einem der vielen interessanten Capitel seiner Schrift spricht *Hensel* die dem vergleichenden Anatomen so oft sich aufdrängende Ansicht aus, dass wir die Bereicherung oder Verarmung des Skeletes innerhalb einer zoologischen Reihe entweder als Anticipirungen aus der zukünftigen Geschichte der Species oder als Wiederholungen früherer Entwicklungszustände aufzufassen hätten; er fügt auch zu den soeben genannten höchst wichtigen sogenannten „Abnormitäten" des Pferdefusses (welche indes so schön in den historischen Entwicklungsplan des heute in zoologischem Sinne zum „Einhufer" gewordenen Pferdes sich einreihen, dass ein rückwärts gerichteter Schluss von diesen „Abnormitäten" auf die frühere Conformation des Pferdes keineswegs ohne Berechtigung gewesen wäre), einzelne Notizen ähnlicher Art aus dem Bereich des Raubthiergebisses; Notizen von so grossem Interesse, dass man nur bedauert, dass der Verfasser, dem offenbar ein grosses derartiges Material zu Gebote steht, uns nicht reichlicher damit beschenkte.

Es muss in diesem Sinn von Interesse sein, die Zwischenpunkte in der Geschichte des Pferdeskeletes, wenn dieser Ausdruck erlaubt ist, zwischen dem Hipparion und

dem heutigen Pferd, das also jenem noch hier und da die Hand reicht, kennen zu lernen.

Diese Zwischenpunkte sind zu suchen bei den noch so ungenügend bekannten Pferden der Diluvialperiode. Es ist wohl ausser Zweifel, dass in manchen Sammlungen ein weit reicheres Material hierüber vorliegt, als mir zu Gebote stand. Da indes meiner Ansicht nach jede weitere Notiz, welche zur genauern Kenntniss der diluvialen Pferde führen kann, erwünscht sein muss, so füge ich hier das wenige bei, was ich darüber beobachten konnte.[1])

Das Material hiezu besteht in einer nicht unerheblichen Anzahl von Skeletstücken und Gebissen vom diluvialen Pferd, welche im Besitz unseres Museums sind. Sie stammen aus vulkanischem Tuff der Auvergne, von *Coupet* „entre Langeac et Crespiniac" in der Nähe von Le Puy (Haute-Loire). Sie sind begleitet von einer weit grössern Anzahl von Ueberresten von Wiederkauern, für welche ich keine bestimmten Speciesnamen anzugeben wage, da die Ueberreste nur aus einzelnen Zahnreihen und einzelnen Geweihstücken bestehen. Doch war es möglich, darunter etwa vier Hirscharten und zwei Antilopen zu unterscheiden; die erstern stimmen im Geweih mit den von *Croizet* und *Jobert* aufgestellten Arten (*Cervus Elueriarum, Cusanus, arvernensis* etc.), welche indes noch genauere Beobachtungen wünschen lassen, überein; endlich fanden sich dabei spärliche Spuren vom Genus *Bos*.

Wir dürfen also diese Pferdereste mit grösserer Sicherheit als fossil bezeichnen als diejenigen, welche aus Höhlen oder aus Flussbetten stammen; doch erlaube ich

---

[1]) Eine Notiz darüber gab ich schon in meiner Fauna der Pfahlbauten pg. 123. Daselbst sind indes aus Versehen die H. v. Meyer'schen Figuren seines frühern Equus primigenius als Belege für Equus fossilis citirt.

mir über ihren geologischen Horizont kein eigenes Urtheil; nach Pomel [1]) würde das Pferd in der Auvergne nur im Diluvium vorkommen, die eben erwähnten Hirsche aber pliocen sein; in diesem Fall müssten wir die in unserer Sammlung mit Pferd gemengten Hirschreste, da sie aus dem nemlichen Terrain herrühren, als ins Diluvium verschleppt ansehen.

Alle diese Pferdereste verdienen den Namen *Equus fossilis* nicht deshalb, weil sie ein Pferd charakterisiren, das in Skelet, Statur etc. mit dem heutigen Pferde in hohem Maasse übereinstimmte, sondern vielmehr deshalb, weil sich dieselben, trotz der Aehnlichkeit mit Equus Caballus, doch durch constante, wenn auch kleine Eigenthümlichkeiten davon unterscheiden; dieser Umstand kann auch allein berechtigen, diese Reste nicht mit Equus Caballus zu bezeichnen. Die so oft geübte Gewohnheit, Pferdezähne aus Höhlen oder Kies, die man nicht vom heutigen unterscheiden kann, nichtsdestoweniger Equus fossilis oder primigenius oder adamiticus etc. zu nennen, hat der ganzen palæontologischen Untersuchung dieses Genus vielen Abbruch gethan. Es darf billig verlangt werden, dass alle solche Ueberreste ihren rechten Namen tragen, Equus Caballus, und erst anders getauft werden, wenn man im Stand ist, einen neuen Namen mit Motiven zu belegen

Unter Equus fossilis verstehe ich daher hier ein Pferd, das mit Bestimmtheit von Equus Caballus unterschieden werden kann, und das ich für identisch halte mit der von *Owen* unter dem gleichen Namen beschriebenen Art; was dagegen *Cuvier* Equus fossilis nannte, verdient nach dessen Angaben diesen Namen nicht, sondern nur den Namen Equus Caballus fossilis.

[1]) Pomel, Catalogue des Vert. fossiles p. 139.

A. Skelet.

Motive der Abtrennung des Equus fossilis der Limagne vom lebenden Pferd scheinen im Skelet zu fehlen, obschon die meisten Knochen der Extremitäten in ziemlich zahlreichen und grossentheils unverletzten Exemplaren zur Vergleichung vorlagen. So zeigen sich vier ganz vollständige **Metacarpalknochen** aus der Limagne vollkommen ähnlich wie beim Pferd, nur von eher geringerer als Mittelgrösse heutiger Pferde, allein mit gleicher oder fast noch bedeutenderer Abplattung der Vorderfläche, als bei Caballus, also sehr verschieden von Hipparion. Nur die Höcker für die Ligamente auf beiden Seitenflächen des untern Kopfs sind bei dem fossilen Thiere stärker ausgebildet als bei dem heutigen; allein wir müssen uns erinnern, dass jenes wild war und dieses seit Jahrtausenden gezähmt ist. Von der bei Hipparion so auffallenden ungleichen Verstärkung der beiden Köpfe des Metacarpus (aussen am obern, innen am untern Kopf) zeigt das fossile Pferd der Limagne nicht stärkere Andeutung als das heutige.

Von den Knochen der **hintern Extremität** war eine grössere Auswahl vorhanden, als von der vordern. Allein die *Tibia*, *Astragalus*, *Naviculare*, *Phalangen*, welche alle in mehrern unverletzten Stücken vorlagen, stimmten so sehr mit denjenigen von Equus Caballus überein, dass sich z. B. die genannten Fusswurzelknochen vortrefflich in dem Tarsus heutiger Pferde den entsprechenden Stücken substituiren liessen, ohne dass die gegenseitigen Berührungen im mindesten beeinträchtigt worden wären. Es geht hieraus hervor, dass auch die Grösse der fossilen Knochen nicht merklich abweicht von lebenden. Es scheint mir daher auch überflüssig, Messungen anzugeben, da ohnehin bei Messungen am heutigen Pferd die Auswahl in Bezug auf die Statur fast eben so misslich ist, als beim Hund.

Weit reichlicher als das Skelet war indes glücklicherweise das **Gebiss** des fossilen Pferdes in unserer Sammlung vertreten, und erwies sich trotz dem allgemeinen Gepräge, welches durchaus demjenigen des Pferdes folgt, in einzelnen kleinen Details so charakteristisch, dass es mir nicht schwer wurde, Zahn für Zahn, sowohl des Oberkiefers als des Unterkiefers, und ebenso am Milchgebiss wie am bleibenden mit Sicherheit von recenten Pferdezähnen zu unterscheiden.

Doch muss ich beifügen, dass für letztere mein Material sehr gering war, indem es aus nur acht Pferdeschädeln meist unbekannter Herkunft bestand. Dieselben stimmen indes gerade in den zu erwähnenden Eigenthümlichkeiten unter sich überein. Allein zu diesem Material darf ich eine sehr grosse Anzahl von Pferdezähnen aus Flussbetten, Geröllablagerungen verschiedenen Alters, sowie aus Pfahlbauten und römischen Ansiedlungen hinzu zählen, welche mir durch eine Anzahl schweizerischer Museen und Privaten zur Verfügung gestellt worden waren und welche also das heutige Pferd über einen sehr grossen Zeitraum seines historischen Daseins verfolgen liessen; ein werthvoller Ersatz für die Spärlichkeit meiner Hülfsmittel in Bezug auf Racen- und individuelle Abweichungen.

In Bezug auf die unterscheidenden Merkmale zwischen Molaren und Præmolaren, sowie zwischen Milchgebiss und Ersatzgebiss verhält sich das fossile Pferd ganz wie das lebende. Ich bespreche daher hier nur die Unterschiede zwischen Equus fossilis und Equus Caballus.

B. Oberkiefer.

Für die Oberkieferzähne bestehen die Unterschiede zwischen Equus fossilis und Caballus hauptsächlich in der

schwächern Ausbildung des Schmelzcylinders am Innenrand. Derselbe ist ein Repräsentant des ganz isolirten Säulchens von Hipparion, und man findet ihn selbst bei Hipparion an jungen Zähnen, allein wiederum im Alter bei stärkern Graden der Abnutzung, durch eine Brücke mit dem übrigen Zahn in Verbindung gesetzt; in solchen Fällen, die mir mehrfach vorliegen, und wovon auch *Hensel* auf Tab. III mehrere darstellt, unterscheidet sich der Zahn von Hipparion nicht mehr merklich von dem Pferdezahn.

Bei Equus fossilis ist nun zwar diese Vereinigung der Mittelsäule mit dem Zahn immer vorhanden, so gut wie bei Equus, allein die Mittelsäule selbst hat noch die Form wie bei Hipparion, d. h. sie ist fast rundlich und tritt daher erheblich über den Umriss des übrigen Zahnes nach innen vor. Der tiefe Einschnitt (das vordere Querthal), der diese Innensäule hinten, sowie der kürzere, der sie vorn von dem übrigen Zahn abtrennt, sind daher auch geräumig und öffnen sich ergiebig nach dem Innenrand des Zahnes (s. unten Fig. 6 und 10).

Bei Equus Caballus finde ich diesen Cylinder immer abgeplattet und nach beiden Seiten in mehr oder minder lange Zipfel ausgezogen, die sich dem Umriss des Zahnes mehr anschmiegen; die beidseitigen Einschnitte sind daher auch eng und tief (Fig. 9).

An freien Pferdezähnen sieht man nun freilich, dass dieser innere Pfeiler mit dem Alter an Form etwas wechselt, dass er nemlich nach der Wurzel zu etwas rundlicher wird und sich mehr abhebt von dem übrigen Zahn; sehr alte Zähne von Equus Caballus werden dadurch denjenigen von Equus fossilis etwas ähnlicher; allein der Unterschied ist immer noch so erheblich, dass er zur Erkennung der Zähne meistens ausreichen wird.

Ferner scheint mir das kleine Schmelzfältchen im Hintergrund des vordern Querthales bei Equus fossilis immer

einfacher gebildet als bei Caballus; auch schwindet es bei stärkerer Abtragung der Zähne bald gänzlich (Fig. 6. 7. 10).

In der Bildung der Schmelzfalten, welche die beiden Marken der obern Backzähne umsäumen, sehe ich keinen wesentlichen Unterschied von Equus Caballus; doch sind die Schmelzbänder namentlich auf den einander zugekehrten Seiten der Halbmonde beim fossilen Pferd durchgehend kraus, d. h. kleinwellig und meist gekörnelt (von ungleichmässiger Dicke), während sie bei dem Hauspferd einfacher verlaufen. Die tiefern Buchten und Schlingen dieser Halbmonde finde ich bei beiden Arten gleich gebildet.

Die **Milchzähne** von Equus fossilis sind wie Milchzähne von Pferden überhaupt sehr stark in die Länge gedehnt und besitzen einen weit unregelmässigern Verlauf der Schmelzlinien, als die Ersatzzähne, sowie ein stärker ausgebildetes Querthal β als die Ersatzzähne. (Der Zahn eines fossilen Pferdes, den *Owen* Brit. foss. Mamm. Fig. 143 abbildet, ist dem zufolge ein Milchzahn.) Dass die Mittelkante der Aussenwand einfach ist, wie bei Hipparion, und nicht doppelt, wie beim Pferd, wurde schon oben berührt.

In jeder Beziehung stehen daher obere Backzähne von Equus fossilis in der Mitte zwischen denjenigen von Hipparion und Equus Caballus.

C. Unterkiefer.

Diesen intermediären Charakter tragen auch die untern Backzähne von Equus fossilis in vollem Maasse. Frühere Autoren haben darauf hingewiesen, dass die vordern Backzähne, namentlich P. 2, im Unterkiefer wie im Oberkiefer von gestreckterer Form seien, als beim heutigen Pferd, und haben es daher auch Equus angustidens genannt. Ich habe diesen Charakter auch ziemlich constant gefunden; ebenso

bei dem Pferd der Auvergne trifft er zu, während er bei Hipparion fehlt, wie Messungen für alle drei Formen ergeben.

Trotz der Misslichkeit von Messungen an Zähnen des heutigen Pferdes, für welche eine mittlere Grösse anzugeben ja fast unmöglich ist, wiederhole ich hier die schon in der Fauna der Pfahlbauten p. 124 gegebenen Messungen, welche wenigstens auf bedeutende Grösse des Kopfes bei Equus fossilis schliessen lassen, und auch die schlanke Form der untern Præmolaren belegen.

	Eq. fossilis.		*Eq. Caballus.*		*Hipparion* (H. v. Meyer).	
	lang.	breit.	lang.	breit.	lang.	breit.
P. 3.	35	14	33	16	29	16
„ 2.	31	15	28	16	27	18
„ 1.	29	14	28	15	26	18
M. 1.	27	13	25	13	26	18
„ 2.	28	7	26	11	25	17
„ 3.	37	14	30	13	27	14

Allein wichtiger als die Form ist der Bau der Zähne, welcher, wie eben gesagt, dieselben in die Mitte zwischen Hipparion und Caballus stellt.

Dies zeigt sich vornehmlich in der Stellung der beiden innern Endlappen des vordern Halbmondes. Es sind nemlich diese beiden Schlingen noch ähnlich beidseits zurück gebogen wie bei Hipparion; nur die hintere derselben ist etwas mehr abgeschnürt und ragt etwas mehr über den Innenrand des Zahnes vor, Fig. 42; der Eingang in die zwei Querthäler 1. 2 ist daher auch schon offener als bei Hipparion, allein weniger offen als bei Caballus.

Die beiden Querthäler selbst sind dabei weniger gefaltet als bei Hipparion, und das vordere 1 besitzt eine vordere kleine und schief nach aussen ragende Seitenbucht,

von welcher bei Hipparion nur eine Andeutung da ist, allein welche bei Caballus noch ausgedehnter wird und das vordere Querthal allmählig dem hintern ähnlich macht.

Diese freiere Entwicklung der vordern Zahnhälfte bei dem Genus Equus macht sich auch dadurch bemerklich, dass das vordere Horn derselben a—a^1 weniger in die Quere gedrückt ist als bei Hipparion und daher sowohl innen (a) als besonders aussen (a^1) weniger vorragt, und hier nicht mehr eine so deutliche Schmelzschlinge bildet wie bei Hipparion, immer aber noch mehr als bei Caballus.

Allein dafür beginnt sich an der Aussenseite der hintern Zahnhälfte jene schon früher erwähnte Falte b zu bilden, welche wir an Fig. 34 als vorderes Horn des Nachjochs beurtheilten und also mit der Falte a^1 im Vorjoch parallelisirten. Diese Falte b ist bei Hipparion nur im Milchgebiss, obschon kaum bemerkbar, angedeutet (Fig. 28. 29. 33), in ältern Ersatzzähnen aber nicht sichtbar (Fig. 39). Bei Equus fossilis (Fig. 42) finden wir sie gut ausgebildet, und noch stärker bei Caballus (Fig. 45).

Endlich liegt Equus fossilis auch in Bezug auf die Kräuselung der Schmelzbänder und auf die Länge (Höhe) des Zahnkörpers in der Mitte zwischen Hipparion und Caballus. In jeder Beziehung führt also die diluviale Species die Bildung von Hipparion Schritt für Schritt zum heutigen Pferde über. Die Nebeneinanderstellung der drei Zahnreihen in Fig. 39. 42. 45 lässt dies klar in die Augen treten.

Als entfernteste Bildung erscheint in jeder Beziehung Equus Caballus, wo die Schmelzschlinge aa am meisten nach innen vortritt, namentlich in ihrem hintern Lappen, wo daher auch die Querthäler den offensten Ausgang haben, wo das vordere Querthal den ausgebildetsten Vorderast besitzt, wo ferner die Falte a^1 am schwächsten, die Falte b am stärksten ausgebildet ist und endlich die Kräuselung des Schmelzblechs am meisten zurücktritt.

Für alle diese Verhältnisse citire ich übrigens ausser den unten stehenden Figuren auch die trefflichen Abbildungen Fig. 144 und 145 in *Owen's* Brit. foss. Mammals.

Hiebei mag noch erinnert werden, dass Molaren des heutigen Pferdes gewissermassen den Zähnen von Equus fossilis noch etwas ähnlicher bleiben als Præmolaren, indem an ihnen die Schmelzlappen aa weniger vorragen, und auch der Seitenast des vordern Querthales 1, sowie die Aussenfalte b der hintern Zahnhälfte schwächer entwickelt sind (s. Fig. 44). Es dient dies sehr gut zur Unterscheidung von vordern und hintern Backzähnen.

Von grösstem Interesse ist es nun, dass auch hier **das Milchgebiss von Equus fossilis** gewissermassen einen stärkern Nachklang an Hipparion bildet als bei Equus Caballus, und dass ebenso das Milchgebiss dieser letztern Species dem Gebiss des fossilen Pferdes näher steht als ihre Ersatzzähne.

Fig. 30. 35. 36. 37 stellen Milchzähne des fossilen Pferdes der Limagne dar. Sie sind, wie Milchzähne überhaupt, vor allem mehr in die Länge gezogen als Ersatzzähne, und daher auch die innern Schmelzlappen aa mehr zurück gelegt. Allein nichtsdestoweniger ist das vordere Querthal 1 unvollkommener entwickelt als an Ersatzzähnen, und Hipparion ähnlich; auch die Aussenfalte a^1 des Vorjochs ist hier noch etwas stärker entwickelt als bei Ersatzzähnen, allein dafür auch schon das gleichnamige Fältchen b des hintern Halbmondes schwächer.

Ganz unerwartet ist aber das Auftreten einer kleinen Falte mit mehr oder weniger selbstständiger Schmelzinsel am hintern Aussenrand des Zahnes, bei c, und zwar nicht nur am hintersten Milchzahn, wo wir es schon bei Hipparion entstehen sahen (x^1 in Fig. 31) und als hintere Basalwarze deuteten, sondern an allen Milchzähnen, noch unverletzt an dem Keimzahn D. 1, Fig. 30, der hiedurch dem

entsprechenden Zahn Fig. 31 von Hipparion auffallend ähnlich wird, bereits angeschliffen an den alten Milchzähnen c, Fig. 35—37.

Ist dies nun eine Basalwarze oder eine Compressionsfalte, analog a^1 und b? Würde D. 1 bei Pferden einen dritten Halbmond besitzen, so wäre die Deutung dieses Fältchens als Basalwarze ganz gerechtfertigt. Allein immerhin bliebe dann eine solche Bildung an D. 2 und 3 unerklärt. Wir müssen dies also wohl als Compressionsfalte bezeichnen, analog a^1 und b, um so mehr, als sie selbst an jungen Molaren sichtbar ist (c Fig. 34), und man dürfte wohl die ganze Bildung so darstellen, dass bei Hipparion die hintere Hälfte der untern Backzähne ungestört entwickelt, dagegen die vordere wie durch Druck reducirt ist, während sich bei Equus fossilis die vordere Zahnhälfte freier entwickelt und die hintere in ihrer Längsausdehnung beschränkt scheint. Nichtsdestoweniger glaube ich für den hintersten Milchzahn sowohl in Fig. 30 als 31 an der obigen Deutung des Fältchens x^1 als zweite Basalwarze festhalten, und x^1 an D. 1 von dem Fältchen c an D. 2 und D. 3 (Fig. 36. 47) unterscheiden zu sollen.

Jenes Gesetz der freiern Ausbildung vorderer Zahnhälften gilt nun wieder in noch höherem Maasse von *Equus Caballus*, wo das vordere Querthal sich fast bis auf den Grad des hintern ausbildet und daher auch die vordere Compressionsfalte a^1 schwindet, allein dafür diejenige der hintern Zahnhälfte, b, um so deutlicher wird. Doch finde ich an dem sehr spärlichen Material, das mir hiefür vorliegt, nicht, wie ich erwartete, eine noch stärkere Ausbildung einer hintersten Compressionsfalte c, denn weder der fœtale, noch der ganz abgetragene Milchzahn des zahmen Pferdes (Fig. 34. 33) lassen von einer solchen Falte merkliche Spuren erkennen.

Immerhin scheint mir aus der vorhergehenden Ver-

gleichung der drei, verschiedenen Perioden angehörigen Formen von Pferden hervorzugehen, dass dieselben zu einander in näherer Beziehung stehen, als man glauben mochte. An einer sehr nahen Beziehung von Equus Caballus und fossilis zweifelte zwar Niemand, allein es ist von Interesse zu sehen, dass alle Merkmale von Equus fossilis solche sind, welche die Zwischenräume zwischen Hipparion und Equus mehr oder weniger ausfüllen.

Es fragt sich nun, inwiefern vielleicht der viel kleinere Zwischenraum zwischen den beiden, wahrscheinlich in historischer Succession stehenden Arten von Equus etwa ausgefüllt werden möchte durch historisch weit zurück reichende Racen oder irgendwie zu benennende Formen des heutigen Pferdes.

Trotzdem, dass mir wohl die in der Schweiz seit Jahren so eifrig betriebenen antiquarischen Forschungen in dieser Beziehung ein reicheres oder wenigstens sicherer controllirtes Material boten, als vielleicht an manchem andern Orte zu finden ist, indem mir die Pferdereste aus verschiedenen Perioden der noch vorhistorisch zu nennenden Zeit der Pfahlbauten, sowie reichliche Pferdereste aus einer Anzahl römischer und späterer Ansiedlungen von bekanntem Alter zur Verfügung standen, so kann ich hierüber nur weniges mittheilen. Alle solche Reste bestehen aus einzelnen Zähnen, und wie misslich es ist, aus solchen einzeln herausgenommenen Exemplaren auf das Gebiss zu schliessen, weiss Jeder, der sich mit solchen Arbeiten beschäftigt hat.

Ich habe in einer frühern Arbeit nachgewiesen, dass das Pferd in der Schweiz nicht zu den ältesten Hausthieren gehört, vielmehr in der frühesten bis jetzt erkannten Culturperiode, dem sogenannten Steinalter, fehlt, denn die seltenen in solchen alten Ansiedlungen aufgefundenen Reste von Pferden scheinen nur Einschleppungen aus späterer Zeit

zu sein. Allein in allen Ansiedlungen der Bronze- und Eisenperiode erscheint dasselbe häufig, so namentlich in allen Ansiedlungen in den Seen der westlichen Schweiz. [1])

Um so auffälliger erscheint es, das Pferd in primitiven Wohnorten auf dem Festland fast durchgehends vertreten zu sehen, wie in den Höhlen von *Mentone* [2]) und am *Salève* [3]). Auch in der von Prof. *Claudius* in Marburg beschriebenen Ansiedlung aus der Steinperiode am *Warteberg* in Hessen fehlte das Pferd keineswegs [4]), so wenig als in den berühmten Ablagerungen der Somme und in den Knochenhöhlen von Belgien, England und Frankreich [5]).

Fast alle diese Reste aber konnten mit Bestimmtheit von Equus fossilis unterschieden werden und gehören zu *Equus Caballus* [6]).

---

[1]) Fauna der Pfahlbauten p. 123.

[2]) Ebendas. p. 158.

[3]) Ebendas. p. 159.

[4]) *Claudius* Mittheil. über ein auf dem Warteberg aufgefundenes Knochenlager. Marb. 1861.

[5]) *Lyell* Antiquity of Man. *Lartet* Ann. Sc. nat. 4e Sér. XV. *Garrigou* l'Homme fossile etc.

[6]) Für die von mir selbst untersuchten Pferdereste aus den in der Fauna der Pfahlbauten besprochenen Localitäten ist dieses Resultat sicher. An andern Stellen scheint indes auch das fossile Pferd vorzukommen, so in St. Acheul und Menchecourt *(Lyell* Antiquity of Man pg. 104 und 125. Für Aurignac giebt dagegen *Lartet* das heutige Pferd an (a. a. O. pg. 195). Aus den Höhlen von Maz d'Azil und Bouicheta, Dép. de l'Ariège, erhielt ich eine Reihe von Pferdezähnen durch die Güte von Hrn. Dr. *Garrigou*, welche ich auch zu Equus Caballus rechnen muss. Sie unterscheiden sich zwar durch sehr bedeutende Grösse und eigenthümliche schiefe Verzerrung der Unterkieferzähne nach hinten von der heutigen Mittelform, allein in geringern Graden kömmt diese Verzerrung auch an unserm Pferd hier und da vor, und auch im übrigen waren diese Zähne von denjenigen

Dasselbe Resultat konnte mit um so grösserer Sicherheit von dem Pferde der römischen Ansiedlungen erwartet werden, das mir von sehr verschiedenen Localitäten, am reichlichsten von Vindonissa und Augusta Rauracorum vorlag. Ich fand indes das Gepräge von Equus Caballus in diesen Zähnen weniger entschieden ausgeprägt als in denjenigen aus den Pfahlbauten; besassen auch die Oberkieferzähne in ihrer Mehrzahl den breiten Innenpfeiler, so waren doch besonders die Unterkieferzähne mit stark zurück gelegten Schmelzlappen der Innenseite nicht selten, und überdies eine Tendenz zu starker Fältelung der Schmelzbänder nicht zu verkennen; allein sie ist in einer andern Richtung ausgeführt als bei Equus fossilis und selbst bei Hipparion. Während nemlich bei dem fossilen Pferd der Auvergne eben so wie an den Hipparionzähnen von Pikermi jene Fältelung des Schmelzes keineswegs mit einer Verdünnung des Schmelzbleches verbunden ist, ist dies der Fall bei dem römischen Pferde. Auf den Seiten der Halbmondmarken oberer Backzähne, sowie in den Querthälern der untern verdünnt sich das Schmelzblech oft bis auf Papierdicke und macht dann rasch dicht gedrängte und ergiebige Falten, sehr verschieden von den schwerfälligen Kräuselungen des dicken Schmelzblechs bei den genannten fossilen Thieren.

Fig. 40 und 41 stellen zwei nicht als extreme, sondern als Mittelformen aus einer grossen Anzahl von Zähnen aus Vindonissa [1]) heraus gehobene Zähne des Unterkiefers dar.

---

der Auvergne sehr verschieden. — Jedenfalls bedarf die Bestimmung solcher Reste äusserste Sorgfalt und ein weit grösseres Material, als dermalen wohl noch irgendwo gesammelt sein mag; die Pferdhändler sind in Beurtheilung von Racen den Palæontologen einstweilen noch weit voraus.

[1]) Die Sammlung von Thierknochen aus Vindonissa, in dem antiquarischen Museum von Königsberg aufbewahrt, die mir durch die Gefälligkeit von Hrn. Reg.-Rath Dr. *Urech* in Brugg zu-

An M. 1 (Fig. 41) ist die mit Equus fossilis noch ziemlich übereinstimmende, vom heutigen Pferd (vergleiche M. 1, Fig. 44) abweichende Stellung der innern Schmelzlappen aa gut bemerkbar. P. 3 (Fig. 40) giebt ein Beispiel jener eigenthümlichen Art der Fältelung des Schmelzblechs, die immer, wie auch an fossilen Pferden, an obern Backzähnen weit ergiebiger ist als an untern.

Ich weiss nicht, ob wir daraus schon schliessen dürfen, dass das römische Pferd ein fremdes, d. h. anderes war, als das den frühern Bewohnern der Schweiz eigenthümliche. Ich kann auch wegen Mangel an hinreichendem Material nicht angeben, ob das in der Schweiz jetzt einheimische und an gewissen Orten, namentlich im Canton Schwyz (Einsiedeln) seit Jahrhunderten gezogene Pferd sich mehr an das römische oder an das aus früherer Zeit stammende Pferd anschliesst; allein es scheint mir wichtig, auf diese Verhältnisse aufmerksam zu machen, da sich daran historische Ergebnisse von Interesse knüpfen können.

Immerhin wird diese Untersuchung an einer Thierspecies, welche so bedeutend an Grösse wechselt, mit bedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen haben, da das Skelet einstweilen noch keinerlei Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Racen zu bieten scheint, und grosse Unterschiede in der Statur und in der Bildung des Kopfes schon in den frühesten Perioden des zahmen Pferdes reichlich vorkommen. So finde ich Reste sowohl von sehr grossen als von

---

gesandt wurde, enthielt als häufigsten Inhalt Reste von Pferden, und zwar meist von grossen Thieren (Femur bis 380, Humerus bis 300 Millim. lang). Allein überdies Reste von Rindvieh (Primigenius-Race), vom zahmen Schwein (Race von Sus ferus) und Ziegen. Von wilden Thieren waren vertreten das Wildschwein, der Bär und der Steinbock, letzterer durch einen mächtigen Hornzapfen von etwa 400 Millim. Länge und 235 Millim. Basalumfang.

sehr kleinen Pferden in der von Herrn *Quiquerez* als celtisch bezeichneten Ansiedlung auf dem *Mont Terrible* [1]). Ebenso fanden sich Pferde sowohl mit sehr hohem als mit sehr niedrigem horizontalem Ast des Unterkiefers in den Gräbern der helveto-burgundischen Periode in *Echallens* [2]). Auf ein sehr schlank- und feingliedriges Pferd deuteten die Reste des Pfahlbaues aus der Bronzezeit in *Morges*.

Ein vollständiger Pferdeschädel von sehr auffälliger Bildung wurde mir aus einer durch römische Ueberreste bezeichneten Stelle am *Moosseedorfsee* durch den Entdecker der dortigen Pfahlbauten, Herrn Dr. *Uhlmann*, zugesandt. Derselbe zeichnet sich aus durch eine ganz eigenthümliche Abplattung, die ich an unserm heutigen Pferde nicht kenne. Nicht nur waren die Oberkieferknochen auf ihrer ganzen Ausdehnung auffällig niedrig (Höhe der Maxilla vom Alveolarrand, an M. 3, bis zur Jochleiste nur 4 Centim., bei einem gleich grossen heutigen Pferd 6 Centim.), sondern die Abplattung war namentlich an der Unterfläche des Schädels dadurch bemerkbar, dass der Gaumen fast ganz in der Ebene des Keilbeins verlief; die Choanenöffnung war daher sehr niedrig und eng, die Pterygoidknochen fast horizontal verlaufend. Das Gebiss verhielt sich dabei vollkommen wie bei unserm jetzigen Pferd.

Nachdem in dem Vorhergehenden die Unterschiede zwischen Equus fossilis und Equus Caballus festgestellt worden, bleibt es mir übrig zu untersuchen, inwiefern die gewonnenen Merkmale dazu dienen, uns über die geographische Ausbreitung des fossilen Pferdes Aufschluss zu geben; sowohl die historischen Aufzeichnungen als die Art des Vor-

---

[1]) Ueber diese Localität siehe *Quiquerez*, Monumens de l'ancien Evêché de Bâle. Porrentruy 1862. Meine Notiz über die daselbst gefundenen Thierreste s. ebenda Pg. 243.

[2]) Fauna der Pfahlbauten p. 172.

kommens von Pferderesten in Ablagerungen neuern Datums machen es sehr wahrscheinlich, dass das heutige Pferd nicht nur in historischer Zeit, sondern selbst so weit als Spuren menschlicher Thätigkeit zurück reichen, in West-Europa nicht als wildes Thier einheimisch war, und dass also unser jetziges Hausthier importirt ist, vielleicht, wie angedeutet wurde, von verschiedenen Quellen und weit sicherer in wiederholten Perioden [1]).

Von besonderem Interesse sind daher die Angaben *Eichwalds* [2]) und *Nordmanns* [3]) von dem reichlichen Vorkommen eines diluvialen Pferdes in den Steppen Süd-Russlands, das nach dem letztern Autor dort in zwei Formen, Equus fossilis und Equus Asinus fossilis sich vorfindet, beide überdies in einer grossen und einer kleinen Varietät. Den Unterschied zwischen dem fossilen Pferd und dem lebenden findet Nordmann indes nicht an der Kaufläche, wie dies auch seine Abbildungen belegen, sondern in der grössern Länge (Höhe) des ganzen Zahncylinders bei dem fossilen Thiere, ein Merkmal, das leider schwer zu benutzen ist wegen der Unmöglichkeit, an abgetragenen Zähnen den verloren gegangenen Theil zu schätzen.

Da nun das fossile Pferd der Auvergne eher niedrigere Zähne besitzt, als das lebende, so muss ich um so eher annehmen, dass dasselbe von dem russischen Diluvialpferd verschieden ist.

Anders scheint es sich mit der oben beschriebenen fossilen Art zu verhalten, welche vielleicht einst mit der noch heute im Osten Europas lebenden und davon verschiedenen Art als Ausgangspunkt zahmer Racen erscheinen wird.

---

[1]) Notizen wie denjenigen der Benedictiones ad mensas Ekkehardi und ähnlichen ist wohl nicht zu viel Gewicht beizulegen.

[2]) *Eichwald* Nova Acta Acad. Nat. Cur. 1835.

[3]) *Nordmann* Palæontologie Süd-Russlands II, p. 169.

Jedenfalls lässt die Menge der Ueberreste des fossilen Pferdes in gewissen Theilen Frankreichs und Englands, sowie die Gesellschaft, in welcher sie vorkommen, eben so wenig daran zweifeln, dass dasselbe dort so gut einheimisch war, wie seine zahlreichen Genossen aus der Gruppe der Wiederkauer.

Für die Schweiz muss man dies sehr bezweifeln. Untersucht man mit dem oben dargelegten Maassstab die in unsern Museen aufgehobenen Sammlungen von Pferdezähnen aus Geröllablagerungen verschiedenen Alters, so findet man nur äusserst selten Zähne, welche zu Equus fossilis gezählt werden könnten.

Unter den Zähnen aus den Geröllablagerungen des *Rheinthales* und seiner Zuflüsse, welche das Basler Museum enthält, finde ich keinen einzigen, der dem Pferd der Auvergne näher stände als dem Hauspferd. Mit einer Sammlung von Pferdezähnen des Zürcher Museums aus ähnlichen Terrains der östlichen Schweiz verhielt es sich ebenso; nur ein einzelner Oberkieferzahn von *Wittnau*, sowie ein Unterkieferzahn von *Mandach* liessen darüber Zweifel übrig. Dagegen scheinen Zähne, die Equus fossilis näher stehen, in der westlichen Schweiz vorzukommen; so beurtheile ich wenigstens, ohne hier nochmals auf die obigen Details zurückzukehren, die in Fig. 8 dargestellten Zähne; sie stammen aus einer Kiesgrube von *Riez* bei Cully und sind mir von Herrn *Rod. Blanchet* zugesandt worden.

Weit misslicher ist eine solche Untersuchung, wenn man sie auf Abbildungen ausdehnen will, weil hier nur solche Zeichnungen, welche den Stempel der grössten Genauigkeit tragen, einigen Nutzen leisten.

Der Atlas von *Devèze und Bouillet*[1]) über die Fossilien

[1]) *Devèze et Bouillet* Essai sur les Environs d'Issoire. 1827. (Equus Pl. XXXVIII).

der Auvergne ist in dieser Beziehung leider vollkommen unbrauchbar. Auch die Abbildungen von Pferdezähnen der Auvergne bei *Croizet und Jobert* [1]) geben keinen Aufschluss.

Unter den häufigen Pferderesten der Höhlen des südlichen Frankreichs nehmen *Marcel de Serres*, *Dubreuil* et *Jeanjean* [2]) verschiedene Racen an, die sich durch Unterschiede der Statur auszeichnen, allein im Gebiss nicht von Equus Caballus abweichen. Die Abbildungen von Zähnen aus den Höhlen von Lunel-Viel, obschon sehr ungenau, genügen doch, um dies hinreichend zu belegen.

Auch die Abbildungen zu dem an Material so reichen Werke *Jägers* über die fossilen Säugethiere von Würtemberg lassen leider äusserst viel zu wünschen übrig. Abgesehen von den daselbst abgebildeten Hipparien (unter welchen indes auch einzelne eigentliche Pferdezähne sich finden), können höchstens die Zähne Fig. 2. 3, Tab. XVI aus dem Diluvium von Cannstatt mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Equus fossilis bezogen werden.

Nach Fig. 5, Tab. I in *Quenstedts* oben citirter Abhandlung über Hippotherium gehören auch die Pferdereste von Sievekenberg bei Quedlinburg zu Equus Caballus; sie liegen dort bekanntlich mit Mammuthresten zusammen.

Als besondere Species, verschieden sowohl von Equus Caballus als von Equus fossilis, sind dagegen in neuerer Zeit aufgestellt worden:

Equus piscenensis Gervais Paléontol. franç. Pl. 21, ausgezeichnet durch ungewöhnlich schlanke erste Phalangen. Diluvium de Pézenas.

---

[1]) *Croizet et Jobert* Oss. foss. du Dép. du Puy-de-Dôme. 1828. (Equus Pl. III und VI).

[2]) *Marcel de Serres* etc. Ossemens humotiles des concernes de Lunel-Viel. 1839. (Equus Pl. XIII).

Equus robustus Pomel Catal. des Vert. foss. p. 80, durch grössere und plumpere Statur von Eq. Caballus verschieden. Diluvium der Auvergne (wohl theilweise zusammenstimmend mit einer der von Bravard aufgestellten Arten, Eq. magnus und jujillacus?).

Equus plicidens Owen mit starker Faltung der Emailbänder, als ob noch zwischen Hipparion und Equus fossilis inne stehend.

Ich erlaube mir kein Urtheil über diese drei Species, von welchen ich nur die Abbildung oder die (bei Pomel fehlende) Beschreibung kenne. Doch kann ich beifügen, dass ich an recenten Pferdezähnen (so besonders an solchen aus Vindonissa) die Faltenbildung der Schmelzlinien gelegentlich so weit gehen sehe, als in der Zeichnung von Equus plicidens. Auch *Nordmann* zweifelt an der Selbstständigkeit des Eq. plicidens [1]).

Ueber den fossilen Esel enthalte ich mich jeder Bemerkung, da ich darüber kein Material besitze.

Auch die Frage in Betreff der verschiedenen Species von Hippotherien lasse ich unberührt, da sie von Hensel in sehr einlässlicher und gründlicher Weise besprochen ist; ich wiederhole nur, dass unsere Sammlung von Pikermi nichts enthält, was mit Hensels neuer Species Hipparion brachypus übereinstimmt.

Dagegen erwähne ich schliesslich zwei neue einheimische Fundorte von *Hipparion gracile*. Ein nahezu vollständiger Radius, den ich dieser Species beizählen zu dürfen glaube, aus der Muschelmolasse von *Schnottwyl* im Canton Solothurn, ist im Besitz des Museums letzterer Stadt. Bekanntlich sind Reste dieser allem Anschein nach cisalpinischen Hipparionart auch schon in gleichaltrigen andern Lo-

[1]) *Nordmann* Palæontologie Süd-Russlands II, p. 174.

calitäten der Schweiz gefunden worden, so bei Chaux-de-Fonds und Tour de la Molière, also immer in jurassischer und subjurassischer Molasse; aus einer ähnlichen Localität stammt daher wohl auch ein vortrefflich erhaltener Maxillarzahn von Hipparion gracile, den das Museum von Lausanne unter der Etikette *Ste. Croix* enthält.

Erklärung der Tafeln und Inhaltsverzeichniss.

Alle abgebildeten Zähne sind nach der Natur und als der *rechten Seite* angehörig gezeichnet. Die *Palæotherium*- und *Anoplotherium*-Zähne stammen aus dem Bohnerz von *Ober-Gösgen*, Canton Solothurn (s. meine Eocænen Säugethiere pg. 20); die Zähne von *Hipparion* stammen von *Pikermi* bei Athen, diejenigen von *Equus fossilis*, wo nicht ein besonderer Fundort angegeben ist, von *Coupet* in der Limagne (s. pg. 672), alle übrigen Zähne (mit Ausnahme einiger Pferdezähne von *Vindonissa* (Fig. 5. 9. 40. 41) von Skeleten unserer Sammlung oder aus Pfahlbauten.

Die Bezifferung der Zähne folgt, wie auch im Text, der von *Hensel* vorgeschlagenen Methode, wonach der hinterste Præmolarzahn mit P. 1 und nicht, wie nach Owen, mit P. 4 bezeichnet wird.

Für alle Oberkieferzähne gelten folgende specielle Bezeichnungen:

A Aussenwand.

B Vorjoch, **b** sein Innenpfeiler.

C Nachjoch (schraffirt in Fig. 3 und 10), **c** sein Innenpfeiler.

α vorderes Querthal, β hinteres Querthal.

1 Schlussfalte des hintern Querthales, **2.2** Endfalte des Vor- und des Nachjochs, **3.3** kleine Aussenfalte (Compressionsfalte) des Nachjochs, **4.4** Innenfalten des Vor- und des Nachjochs.

x Basalwarze.

Ueber das Gebiss der Hufthiere im Allgemeinen.

1. *Oberkiefer.*

A. Hintere Backzähne.

Pag.

Einleitung 558

Tab. I.

Fig. 1. *Palæotherium medium* M. 1 570
„ 2. *Anoplotherium commune* M. 2 571
„ 3. *Cervus Elaphus* M. 2 572
„ 4. *Bison europæus* M. 3 572
„ 5. *Equus Caballus* P. *Vindonissa* (vor der Abnutzung) 574
„ 6. *Equus fossilis Owen, non Cuvier,* M. 1 . 676
„ 7. id. id. M. 1 . 676
„ 8. id.? M. 1. 2 *Riez,* Canton de Vaud 574. 688
„ 9. *Equus Caballus* P. *Vindonissa* 574
„ 10. *Equus fossilis* M. 2 . . . . . 574. 676
„ 11. *Equus Caballus* D. 1 (Keimzahn) . 574. 610
„ 12. *Equus fossilis* D. 1—3 677

B. Vordere Backzähne.

Imparidigitata 583
Milchzähne 583
Omnivora 584
Milchzähne 586
Ruminantia 586

Tab II.

Fig. 13. *Anoplotherium commune* P. 1 586
„ 14. id. P. 2 587
„ 15. *Cervus Elaphus* P. 2 588
Milchgebiss und Gebiss der *Moschina* 590
Carnivora und **Primates** 595

2. *Unterkiefer.*

Auf sämmtliche Unterkieferzähne passen folgende nähern Bezeichnungen:

A Vorjoch, **a** sein Vorderhorn, **a**^{1} Aussenfalte (Compressionsfalte) desselben, **aa** sein Hinterhorn.

B Nachjoch (schraffirt in Fig. 20. 27. 37. 45), **b** sein Vorderhorn, oder die vordere Aussenfalte (Compressionsfalte) desselben, **bb** sein Hinterhorn, **c** hintere Aussenfalte (Compressionsfalte) des Nachjochs.

C Schlussjoch an M. 3.

1 vorderes Querthal, **2** hinteres Querthal.

x Basalwarze, **x**^{1} accessorische Basalwarze an D. 1.

A. Hintere Backzähne.

Pag.

Imparidigitata 596

Fig. 16. *Palæotherium medium* M. 1 von aussen . 598

„ 17. Derselbe Zahn von innen 598

„ 18. *Anoplotherium commune* M. 1 597

Ruminantia 602

Fig. 19. *Cervus Alces* M. 2. 3 . . . . . 604—607

Parallelen zwischen *Wiederkauer* und *Pferd* . . . 605

Parallelen zwischen untern und obern Backzähnen 609

Omnivora 612

Carnivora und **Primates** 619

B. Vordere Backzähne.

Imparidigitata 619

Omnivora 620

Ruminantia 622

Fig. 20. *Cervus Alces* P. 1—3 623

„ 21. *Cervus Tarandus* P. 1—3 . . . 607. 623

„ 22. *Cervus Elaphus* P. 1—3 623

„ 23. *Anoplotherium commune* P. 1 622

Pag.

Fig. 24. *Anoplotherium commune* D. 622
„ 25. id. P. 3 von innen 622
„ 26. *Cervus Elaphus* P. 2 von innen . . . 623
„ 27. id. P. 2 Kaufläche . . . 623

Milchgebiss.

Imparidigitata 624
Ruminantia 625
Gebiss der *Moschina* 627
Omnivora 631

Ergebnisse.

Milchgebiss der Hufthiere 632
Definitives Gebiss der Hufthiere 634
Tabellen darüber 635. 640

Fossile Pferde.

1. *Hipparion.*

Oberkiefer 648
Unterkiefer 651
Unterschied von *Equus* 651
Unterschied zwischen P. und M. 654
Milchgebiss 655

Tab. III.

Fig. 28. *Hipparion mediterraneum* M. 1. D. 1 656. 659 u. f. 679
„ 29. id. D. 1—3 656. 659 u. f. 679
„ 30. *Equus fossilis* D. 1. Keimzahn . . . 680
„ 31. *Hipparion mediterraneum* D. 1. Keimzahn 656. 659 u. f.
„ 32. id. M. 1. D. 1—3 656. 659
„ 33. *Equus Caballus* D. 1, sehr alt 607. 679 u. f.
„ 34. id. D. 3, Keimzahn 599. 610. 681
„ 35—37. *Equus fossilis* D. 1—3, sehr alt 607. 680

Pag.

(Definitives Gebiss).

Tab. IV.

Fig. 38. *Hipparion mediterraneum* P. 3, abnorm 653 658 u. f.

„ 39. id. M. 1, P. 1—3 652. 658 u. f.

Skelet 661

2. *Equus fossilis.*

Skelet 674

Oberkiefer 675

(Fig. 6. 7. 8. 10. 12. s. oben).

Unterkiefer 677

Fig. 40. 41. *(Equus Caballus)* Vindonissa P. 3, M. 1 684

„ 42. *Equus fossilis* P. 1—3 . . . . . 678 u. f.

„ 43. id. M. 2, Keimzahn 601

„ 44. *(Equus Caballus)* M. 1 . . . . 680. 685

„ 45. id. P. 1—3 . 601. 659. 679

Milchgebiss (Fig. 30. 35—37) 680

3. *Equus Caballus* 682

(Fig. 5. 9. 11. 33. 34. 40. 41. 44. 45. s. oben).

ERRATA.

Auf Seite 591, Zeile 6 von oben lies *dreier* statt zweier.

CHEMIE.

Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt.

Von C. F. Schœnbein.

Sicherlich gehören sämmtliche Erscheinungen, welche Berzelius mit dem Namen „katalytische Wirkungen" bezeichnete, immer noch zu den unverstandenen Thatsachen der Chemie, und vor allen diejenigen, welche sich auf organische Materien beziehen, wie z. B. das Zerfallen des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure unter dem Berührungseinflusse der Hefe, und die Bildung der gleichen Zuckerart aus Stärke und Wasser unter der Mitwirkung der Diastase.

Da ich der Ansicht bin, dass diese Gattung von Erscheinungen ein hohes theoretisches Interesse besitze und an die Entdeckung ihrer nächsten Ursache ein namhafter Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie sich knüpfen werde, so habe ich mich im Laufe der letzten Jahre vielfach mit denselben beschäftiget und namentlich die durch das Platin bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, wie auch

die unter dem Einflusse des gleichen Metalles eingeleitete Bildung des Wassers aus gewöhnlichem Sauerstoff und Wasserstoff zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht, von der Ansicht geleitet, dass diese Vorgänge gleichsam die Urbilder aller katalytischen Erscheinungen seien und daher deren Verständniss auch zu demjenigen aller übrigen führen werde.

Was nun die erwähnte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides betrifft, so suche ich die nächste Ursache hievon bekanntlich in dem Vermögen des Platins, das mit ihm in Berührung tretende ⊕ des HO + ⊕ in ⊖ umzukehren, und in der Fähigkeit dieses ⊖ mit dem ⊕ des ausserhalb der Metallberührung liegenden Wasserstoffsuperoxides zu O sich auszugleichen, welches als solches mit HO nicht chemisch verbunden bleiben kann.

Zum bessern Verständniss der nachstehenden Angaben muss ich zuförderst einen der thatsächlichen Gründe, welche mich zu dieser Annahme bestimmt haben, hier in Erinnerung bringen, nemlich das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zur Guajaktinctur unter der Mitwirkung des Platins. Bekanntlich verhält sich diese Harzlösung zum ozonisirten Sauerstoff (⊖) genau wie der Stärkekleister zum Jod: dieselbe wird nicht nur vom freien, sondern auch gebundenen Ozon (PbO + ⊖ u. s. w.) tief gebläut, während das an Wasser gebundene Antozon (⊕) ohne alle Wirkung auf die besagte Tinctur ist. Führt man aber in die HO_2-haltige Harzlösung nur kleine Mengen Platinmohres ein, so färbt sich das Gemisch unverweilt tief blau, gerade so wie die Tinctur für sich allein durch das Bleisuperoxid oder irgend ein anderes Ozonid gebläut wird, welche Thatsache nach meinem Dafürhalten allein schon beweist, dass unter dem Einflusse des Platins das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides die chemische Wirksamkeit des Ozons erlange, d. h. nach meiner Sprachweise in ⊖ umgekehrt werde.

Wie sich nun das Platin verhält, so auch die übrigen edlen Metalle, z. B. das Quecksilber, Gold, Silber, Osmium u. s. w., welche alle die HO_2-haltige Guajaktinctur rasch bläuen; von den gleichen Metallen wissen wir aber auch, dass sie ähnlich dem Platin das Wasserstoffsuperoxid zerlegen, ohne dabei selbst oxidirt zu werden. Hieraus erhellt, dass das Vermögen dieser Körper, HO_2 zu katalysiren, mit ihrer Fähigkeit, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, so innig verknüpft sei, um aus dem Einen auf das Andere schliessen und annehmen zu dürfen, dass die beiden Wirkungen von der gleichen Ursache hervorgebracht werden. Es ist desshalb auch die HO_2-haltige Guajaklösung ein äusserst werthvolles Untersuchungsmittel, wenn es sich darum handelt, in bequemer Weise Stoffe aufzufinden, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zerlegen, und aus den nachstehenden Angaben wird man ersehen, dass die Anwendung dieses Mittels mich zur Entdeckung einer grossen Anzahl derartiger Materien in der Pflanzen- und Thierwelt geführt hat. Für Diejenigen, welche an solchen Untersuchungen ein Interesse nehmen, sei noch bemerkt, dass ich mich immer einer frisch bereiteten Guajaktinctur bediene, die etwa 1 % Harz und ebenfalls nur wenig Wasserstoffsuperoxid enthält.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Pflanzenwelt.

Kleber. HO_2-haltige Guajaktinctur mit wenig Weizenmehl zusammen gerührt, färbt sich bald tiefblau, und das gleiche Mehl in blosses Wasserstoffsuperoxid eingeführt, verursacht eine ziemlich lebhafte Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Da die reine Stärke weder die eine noch die andere dieser Wirkungen hervor zu bringen vermag, so liesse sich schon hieraus vermuthen, dass dieselben von dem im Mehl enthaltenen Kleber herrühren

könnten. Beim Zusammenbringen frischen oder alten und von Stärke völlig befreiten Klebers mit Wasserstoffsuperoxid treten in der That an Jenem bald so viel Luftbläschen auf, dass sie ihn in die Höhe heben, und fängt man das hierbei sich entbindende Gas auf, so verhält es sich bei näherer Untersuchung als gewöhnlicher Sauerstoff. Kaum ist nöthig noch ausdrücklich zu bemerken, dass HO_2-haltige Guajaktinctur, mit frischem Kleber zusammen gerührt, sich bläue.

Diastase. Geschrotetes Gerstenmalz bläut die HO_2-haltige Harzlösung ziemlich rasch und tief, wie es auch unter sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas das Wasserstoffsuperoxid zerlegt. Filtrirter wässriger Malzauszug (bei gewöhnlicher Temperatur erhalten) vermag ebenfalls die HO_2-haltige Tinctur sofort zu bläuen und aus HO_2 eine noch bemerkliche Menge Sauerstoffgases zu entwickeln. Mit verhältnissmässig viel Wasserstoffsuperoxid vermischt, trübt sich der besagte Auszug unter Ausscheidung kleiner Mengen einer weisslichen fein zertheilten Materie, welche sowohl die HO_2-haltige Harzlösung zu bläuen, als auch HO_2 zu katalysiren vermag. Das erwähnte Gemisch einige Stunden lang sich selbst überlassen und dann filtrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche die HO_2-haltige Tinctur nicht mehr bläut und eben so wenig aus HO_2 Sauerstoff entbindet, während der reine Malzauszug bei gewöhnlicher Temperatur diese Fähigkeit beibehält, selbst nachdem er sauer geworden, sie aber in der Siedhitze des Wassers augenblicklich einbüsst.

Da weder das Dextrin noch der Traubenzucker (lösliche Bestandtheile des Malzes) die erwähnten Wirkungen hervor bringt, so steht zu vermuthen, dass an denselben diejenige im Malz enthaltene Materie Theil habe, welche man Diastase genannt hat. Weiter unten wird man jedoch sehen, dass in jeder auch nicht gekeimten Getreideart eine in Was-

ser lösliche Materie enthalten ist, welche katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxid einwirkt und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermag.

Emulsin. Geschälte süsse Mandeln mit Wasser zu einem Brei angerieben, färben die darüber gegossene HO_2-haltige Harzlösung in kurzer Zeit tief blau, wie auch der gleiche Brei, mit Wasserstoffsuperoxid zusammen gebracht, eine noch ziemlich lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas verursacht. Beim Erhitzen der zerstossenen Mandeln mit Wasser auf 100° verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit sofort und für immer, welche Thatsachen vermuthen lassen, dass es das Emulsin sei, welches die besagten Wirkungen verursache.

Myrosin. Wasser, erst mit schwarzem Senf zusammen gerieben und dann filtrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche die HO_2-haltige Guajaktinctur rasch und auf das Tiefste bläut, und übergiesst man den zerriebenen Senf mit Wasserstoffsuperoxid, so tritt sofort eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas ein, welche Wirkung aber auch schon die ganzen Saamenkörner hervorbringen, wie aus den zahlreichen Gasbläschen abzunehmen ist, die man bald vom Senf aufsteigen sieht.

Beim Vermischen des Wasserstoffsuperoxides mit dem wässrigen filtrirten Senfauszuge findet zwar eine schwache, doch aber noch sichtliche Gasentwicklung, wie auch eine Trübung des Gemisches statt in Folge der Ausscheidung einer weissen, das Wasserstoffsuperoxid jedoch nicht katalysirenden Materie, und vermischt man eine hinreichende Menge HO_2 mit dem erwähnten Auszuge, so vermag derselbe die HO_2-haltige Harzlösung nicht mehr zu bläuen. Schwarzer Senf in kochendes Wasser geworfen oder dessen wässriger Auszug bis zum Sieden erhitzt, verliert die beschriebene Wirksamkeit beinahe augenblicklich. Gelber Senf mit Wasser zerquetscht, verursacht ebenfalls

die Bläuung der HO_2-haltigen Tinctur, obwohl nicht ganz so rasch, wie diess der schwarze thut, wie auch schon die ganzen Saamenkörner bald und ziemlich lebhaft Sauerstoffgas aus HO_2 entbinden, und kaum dürfte es nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass auch der gelbe Senf in der Siedhitze des Wassers sein katalytisches Vermögen einbüsse. Dass die erwähnten Wirkungen von dem im schwarzen und gelben Senf enthaltenen Myrosin hervorgebracht werden, dürfte um so weniger zu bezweifeln sein, als alle Mittel, durch welche die Wirksamkeit dieses Fermentes gegenüber dem myronsauren Kali aufgehoben wird, den Senf auch gegen das Wasserstoffsuperoxid u. s. w. unthätig machen.

Hefe. Dass die Bierhefe nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zerlege, hat schon Schlossberger beobachtet, und die Ergebnisse meiner eigenen darüber angestellten Versuche bestätigen durchaus die Angaben des verstorbenen Chemikers; ich kann aber noch beifügen, dass die Hefe, nachdem sie einige Zeit das Wasserstoffsuperoxid katalysirt hat, dieses Zersetzungsvermögen verliere, wie ich auch finde, dass Hefe, auf irgend eine Weise ihres Vermögens beraubt, die geistige Gährung des Traubenzuckers zu verursachen, des Gänzlichen unfähig ist, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren. Merkwürdiger Weise macht die Hefe eine der wenigen Ausnahmen von der Regel, gemäss welcher Substanzen, die nach Art des Platins HO_2 zerlegen, auch die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, eine Wirkung, welche die Hefe aus einem mir noch unbekannten Grunde nicht hervorzubringen vermag.

Weit entfernt indessen, dass die Zahl der vegetabilischen Substanzen, welche das Wasserstoffsuperoxid katalysiren, auf die oben genannten fermentartigen Materien sich beschränkten, sind nach meinen Versuchen derartige Stoffe durch das Pflanzenreich so allgemein verbreitet, dass es

wohl kaum ein einziges Gewächs geben dürfte, in dem nicht ein solcher vorkäme. Ich habe bereits Hunderte sehr verschiedener Pflanzen (natürlich im frischen Zustande): kraut-, strauch-, baumartige u. s. w., gerade wie sie mir der Zufall in die Hände gab, wie auch Pilze, Schimmelpflanzen u. s. w. untersucht und bis jetzt noch keine gefunden, in welcher nicht eine das Wasserstoffsuperoxid katalysirende Materie vorhanden gewesen wäre. Vorab fehlte eine solche weder dem Saamen noch der Wurzel irgend einer Pflanze, sehr häufig finden sich aber derartige Materien auch in andern Theilen derselben, z. B. in den Stielen, Blättern, Knospen, Blüthen, Früchten, der grünen Rinde baumartiger Gewächse u. s. w.

Um die Anwesenheit einer solchen Materie in einem Pflanzentheile zu ermitteln, hat man zunächst nichts anderes zu thun, als eine kleine Menge desselben mit einigen Tropfen Wassers in einem Spitzglase mittelst eines Glasstabes zusammen zu stossen und dann darauf ein wenig HO_2-haltige Guajaktinctur zu giessen; färbt sich letztere mehr oder minder rasch blau, so kann man sicher sein, dass der untersuchte Pflanzentheil auch eine Materie enthalte, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen vermag. Auf diese Art die Saamen oder Wurzeln der Pflanzen behandelt, wird man finden, dass sie sämmtlich die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, wie sie auch, mit Wasserstoffsuperoxid in Berührung gesetzt, diese Verbindung unter ziemlich lebhafter Entwicklung von Sauerstoffgas zerlegen, zu welchen Versuchen man sich der nächsten besten Saamen und Wurzeln bedienen kann, z. B. der Gerste, des Hafers, der Hirse, des Mohn- oder Kressesaamens, der Wurzel des Leontodon taraxacum, der Lactuca sativa, der rohen Kartoffel und namentlich deren Schalen, die besonders wirksam sind. Auch die in der Kälte gemachten und filtrirten wässrigen Auszüge der Saamen und Wurzeln

aller von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen bringen die erwähnten Wirkungen hervor, was beweist, dass die in ihnen enthaltenen das Wasserstoffsuperoxid katalysirenden Materien in Wasser löslich sind. Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass in der Siedhitze des Wassers die Saamen, Wurzeln u. s. w. wie deren wässrigen Auszüge rasch und vollständig ihre katalytische Wirksamkeit verlieren. Was die allgemeine chemische Natur der besagten katalytisch wirkenden Pflanzenmaterien betrifft, so ist aller Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass sie albuminoser Art oder dasjenige seien, was man Pflanzeneiweiss zu nennen pflegt, und wäre diese Annahme richtig, so würde zwischen dem vegetabilischen und thierischen Albumin der grosse Unterschied bestehen, dass Jenes das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren vermag, während diesem nach meinen Versuchen eine solche Fähigkeit des Gänzlichen abgeht.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Thierwelt.

Dass der Blutfaserstoff nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zerlege, hat bekanntlich schon Thenard beobachtet, und unlängst ist von mir gezeigt worden, dass in einem ausgezeichneten Grade das gleiche Vermögen auch den Blutkörperchen zukomme. Mir vorbehaltend, später ein vollständigeres Verzeichniss der thierischen Materien mitzutheilen, welche katalysirend auf HO_2 einwirken, will ich für jetzt nur einige wenige namhaft machen, an denen man meines Wissens dieses Vermögen noch nicht wahrgenommen hat.

Menschlicher Speichel (am wirksamsten ist der am Morgen ergossene) mit HO_2-haltiger Guajaklösung zusammen gerührt, färbt dieses Gemisch ziemlich bald noch deutlich blau, wie er auch unter noch merklicher Entbindung

von Sauerstoffgas das Wasserstoffsuperoxid zerlegt, welche Wirksamkeit ebenfalls dem Nasenschleim zukommt.

Frischer und getrockneter Kälbermagen katalysirt HO_2 ziemlich lebhaft, macht aber gleich der Hefe dadurch eine Ausnahme von der Regel, dass er die HO_2-haltige Guajaktinctur nicht zu bläuen vermag. Wie der Kälbermagen verhalten sich alle die von mir bis jetzt untersuchten Schleimhäute, z. B. die Harnblase des Schweines u. s. w.

Ehe ich in weitere Erörterungen über die oben mitgetheilten Thatsachen eintrete, muss noch einer eigenthümlichen Wirksamkeit katalytischer Art Erwähnung geschehen, welche zwar nicht allen, doch aber vielen derartigen Materien zukommt, die nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zerlegen. Schon vor vielen Jahren ermittelte ich die Thatsache, dass alle edlen Metalle den mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff zu bestimmen vermögen, mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche das freie oder gebundene Ozon mit diesem Harz erzeugt, aus welcher Thatsache ich den Schluss zog, dass unter dem Berührungseinflusse besagter Metalle der unthätige Sauerstoff ozonisirt werde. Auch will ich hier noch an die frühere Angabe erinnern, dass seiner Flüssigkeit halber das reine Quecksilber am besten sich dazu eigne, die erwähnte Wirksamkeit augenfällig zu machen, zu welchem Behufe man etwa 50 Gramme des Metalles und eben so viel frisch bereitete Guajaktinctur in einer etwas geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff nur kurze Zeit zusammen zu schütteln braucht, um die Harzlösung auf das Tiefste zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen besitzen das gleiche Vermögen nicht wenige derjenigen Pflanzenmaterien, welche nach Art der edlen Metalle das Wasserstoffsuperoxid zer-

legen, und schon vor langer Zeit machten mehrere Chemiker, z. B. Blanche und Taddei, darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von Luft die Guajaktinctur sich bläue, wenn man sie auf die Scheiben der Wurzeln oder Knollen mancher Pflanzen, z. B. des Leontodon taraxacum, Solanum tuberosum, Colchicum autumnale u. s. w. tröpfelt, wie sie auch schon der Thatsache erwähnten, dass das Guajakharz beim Zusammenreiben mit frischem Kleber in der Luft sich blau färbe. In einer frühern Abhandlung über die freiwillige Bläuung, welche die Hüte und Stiele einiger Pilze, z. B. des Boletus luridus, beim Zerbrechen an der Luft zeigen, habe ich dargethan, dass in diesen Pflanzen ein dem Guajak ähnliches Harz, überdies aber auch eine in Wasser lösliche Materie enthalten sei, mit der Fähigkeit begabt, gewöhnlichen Sauerstoff aufzunehmen und so zu verändern, dass er wie das Ozon oder die Ozonide die Guajaktinctur zu bläuen vermöge, bei welchem Anlasse noch erwähnt wurde, dass diese Harzlösung auf die zerbrochenen Hüte oder Stiele solcher Pilze gegossen, welche sich an der Luft nicht verändern, rasch gebläut werde. Aus diesen und andern Thatsachen schloss ich damals schon, dass solche Pilze in Wasser lösliche Materien enthalten, welche den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen.

Aus den Ergebnissen meiner neuesten Versuche geht nun hervor, dass in allen Pflanzen, deren feste Theile, Säfte oder wässrige Auszüge bei Anwesenheit von Luft für sich allein die Guajaktinctur bläuen, immer auch Materien vorhanden seien, welche gleich den edlen Metallen das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren vermögen, so dass aus der Fähigkeit eines Pflanzentheiles, an der Luft die Bläuung der reinen Guajaklösung zu verursachen, mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer organischen Materie geschlossen werden kann, welche nach Art des Platins HO_2 zerlegt.

In dieser Hinsicht zeichnen sich die Schalen der rohen

Kartoffel, die frischen Wurzeln, Stiele, Blätter und Blüthen des Leontodon taraxacum, Senecio vulgaris, Lactuca sativa u. a. m. ganz besonders aus, welche im zerquetschten Zustande die darüber gegossene Guajaktinctur sofort auf das Tiefste bläuen. Stampft man die Schalen der Kartoffel oder die Blätter, Stiele u. s. w. des Leontodon mit einigem Wasser zusammen, so wird der ausgepresste und filtrirte Saft die Guajaklösung ebenfalls stark bläuen, jedoch nach mehrstündigem Stehen diese Eigenschaft nicht mehr zeigen, wohl aber noch die Fähigkeit besitzen, die HO_2-haltige Tinctur zu bläuen, um aber dieselbe nach einiger Zeit ebenfalls zu verlieren. Bemerkenswerth hierbei ist die Thatsache, dass in der Regel die erwähnten wässrigen Auszüge mit der Abnahme ihres Vermögens, die Guajaktinctur zu bläuen, sich dunkler färben, in welcher Beziehung diejenigen der rohen Kartoffelschalen oder der Blätter des Leontodon sehr augenfällige Beispiele liefern.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Fähigkeit besagter Auszüge, die Guajaktinctur zu bläuen, auf einem Ozongehalte derselben beruhe und mehr als nur wahrscheinlich ist, dass dieses Ozon unter dem Berührungseinflusse derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxid katalysiren, aus atmosphärischem O seinen Ursprung nehme. Lässt man einen derartigen $\ominus$-haltigen Pflanzenauszug, anstatt ihn mit Guajaklösung zu vermischen, sich selbst über, so wirkt das in ihm enthaltene Ozon oxidirend zunächst auf die katalysirende Materie selbst ein, in Folge dessen sie zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein solcher Auszug nach längerem Stehen weder das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, noch selbst die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermag. Wahrscheinlich werden aber auch noch andere vorhandene Substanzen oxidirt und dadurch wie ihr chemischer Bestand, so auch ihr optisches

Verhalten verändert, wie diess aus dem Dunklerwerden des Auszuges hervor geht.[1])

Wohl bekannt ist, dass die meisten frischen Pflanzengebilde, wenn sie mechanisch verletzt, z. B. Aepfel zerquetscht oder durchschnitten werden, sich an der Luft bald bräunen, welche Färbung ohne Zweifel die Folge der Oxidation einer in dieser Frucht enthaltenen Materie ist. Nach meinen Versuchen enthält aber auch das Parenchym frischer Aepfel eine das Wasserstoffsuperoxid ziemlich lebhaft katalysirende Substanz, wie das gleiche Parenchym darauf getröpfelte Guajaktinctur zu bläuen vermag. Diese letztere Thatsache zeigt somit, dass die besagte Substanz das mit ihr in Berührung tretende O in $\ominus$ überführe und eben dieses $\ominus$ es sei, welches die Bräunung des zerquetschten Apfels dadurch veranlasst, dass es auf diese oder jene in der Frucht enthaltene Materie oxidirend einwirkt.

Ich muss es desshalb für höchst wahrscheinlich halten, dass die chemischen Veränderungen, welche die mechanisch verletzten Theile so vieler frischen Pflanzen in der Luft ziemlich rasch erleiden, zuallernächst durch diejenigen in ihnen enthaltenen Materien eingeleitet werden, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zerlegen und gleich diesem Metall auch das Vermögen besitzen, dem mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff die oxidirende Wirksamkeit des Ozons zu ertheilen.

Da voranstehenden Angaben gemäss alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren vermögen, schon beim Siedpunkte des Wassers diese Fä-

[1]) In einer frühern Mittheilung habe ich gezeigt, dass solche oxidirende Wirkungen auch durch die Nitrite und Nitrate hervor gebracht werden können, welche so häufig in den Pflanzen vorkommen.

higkeit verlieren und mit derselben auch das Vermögen einbüssen, die Guajaktinctur für sich allein zu bläuen, also chemisch erregend auf den unthätigen atmosphärischen Sauerstoff einzuwirken, so macht es diese Thatsache erklärlich, wesshalb pflanzliche und thierische Gebilde, nachdem sie erhitzt worden, nicht mehr die gleichen und so rasche Zersetzungserscheinungen zeigen, welche wir an ihnen im frischen und verletzten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auftreten sehen.

Nachdem gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermögen, so dürfte es jetzt am Orte sein, die Beziehungen hervorzuheben, in welchen diese allgemeine Thatsache zu anderweitigen katalytischen Erscheinungen stehe.

Von einer Anzahl von Pflanzenstoffen ist wohl bekannt, dass unter ihrem Berührungseinflusse gewisse organischen Substanzen in anderartige Materien umgesetzt oder gespalten werden, ohne dass die Erstern zur Bildung der Letztern stofflich etwas beitrügen. Die Hefe zerlegt den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure; das Emulsin das Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure; das Myrosin das myronsaure Kali in das flüchtige Senföl, Traubenzucker, Kalisulfat und Schwefel, wie uns letzteres die neuesten Untersuchungen Will's in so schöner Weise gezeigt haben. Andere organischen Materien besitzen das entgegengesetzte Vermögen, gewisse Substanzen zur chemischen Verbindung zu bestimmen, ebenfalls ohne dabei in stoffliche Mitleidenschaft gezogen zu werden. Unter dem Berührungseinflusse der Diastase oder des Speichels vereinigen sich Stärke und Wasser zu Traubenzucker, und nach meinen Versuchen bringen auch der Kleber und das Emulsin die gleiche Wirkung hervor. Es scheint mir

nun eine höchst beachtenswerthe Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermuthung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen. Und einer solchen Vermuthung kann man sich um so weniger erwehren, als die Erfahrung lehrt, dass mit der Einen dieser Wirksamkeiten auch die Andere verloren geht. Werden z. B. das Myrosin, Emulsin, die Hefe, Diastase u. s. w. bis zum Siedpunkte des Wassers erhitzt, so büssen sie nicht nur das Vermögen ein, die Umsetzung des myronsauren Kalis, Amygdalins, Traubenzuckers oder die Zuckerbildung aus Stärke und Wasser zu bewerkstelligen, sie sind nun auch nicht mehr fähig, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren.

Wenn aber angenommen werden darf, dass die erwähnten Umsetzungen u. s. w. durch die gleiche Ursache veranlasst werden, welche die Katalyse des Wasserstoffsuperoxides bewirkt, so wird es auch gestattet sein, die Letztere als einen Vorgang zu betrachten zu der gleichen Gattung von Zersetzungserscheinungen gehörig, zu welcher wir z. B. die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure zählen, d. h. als eine ächte Gährung, bei welcher das Wasserstoffsuperoxid die Rolle des Zuckers und das Platin diejenige der Hefe spielt. Bekanntlich hat schon Berzelius die durch die edlen Metalle verursachte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides mit der durch die Hefe veranlassten geistigen Gährung des Traubenzuckers verglichen, ohne jedoch in eine weitere Erklärung dieser Erscheinungen einzutreten.

Gehen wir nun von der Annahme aus, dass die besagte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas ein Vorgang sei, seiner nächsten

Ursache nach vergleichbar mit der Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure, so dürfte es auch zulässig sein, aus der erlangten Kenntniss der nächsten Ursache der Einen dieser Erscheinungen auf diejenige der Andern zu schliessen oder doch Vermuthungen darüber zu schöpfen, und da nach meinem Dafürhalten bis auf diese Stunde das ganze Gebiet der Gährungsphänomene ein noch unaufgelöstes Räthsel für uns ist, so muss jede Andeutung, welche irgendwie verspricht, der Enthüllung dieses Geheimnisses uns näher zu führen, dem chemischen Forscher höchst willkommen sein.

Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermuthung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxides das Urbild aller Gährungen sei und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im Allgemeinen auf sämmtliche katalytischen Erscheinungen auszudehnen. Wiederholt habe ich darzuthun versucht, dass die durch das Platin verursachte Katalyse des Wasserstoffsuperoxides auf einer allotropen Zustandsveränderung beruhe, welche dieses Metall im zweiten Sauerstoffäquivalent jener Verbindung bewerkstellige. Worauf nun auch immer der eigenthümliche Zustand dieses Sauerstoffes beruhen mag, sicher ist, dass jede Veränderung desselben das Zerfallen des Superoxides nach sich ziehen müsste, und es kommt also jetzt nur darauf an, ob wohl ermittelte Thatsachen vorliegen, welche zu der Annahme verschiedener Zustände des Sauerstoffes und ihrer Ueberführbarkeit in einander berechtigen. Ich habe diese Frage schon längst im bejahenden Sinne beantwortet und deshalb die Zerlegung nicht nur des Wasserstoffsuperoxides, sondern auch noch einer grossen Zahl anderer sauerstoffhaltigen Verbindungen, unter dem Einflusse gewichtloser

Agentien: der Wärme, des Lichtes und der Electricität (die Thermo-, Photo- und Electrolyse) bewerkstelliget, auf allotrope Zustandsveränderungen des Sauerstoffes als die nächste Ursache zurückzuführen gesucht.

Wenn ich aber vom Sauerstoff eine solche Verschiedenheit und Veränderlichkeit allotroper Zustände annehme, so muss ich es für möglich halten, dass auch noch andere einfachen Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen, und diess um so eher, als bereits Thatsachen vorliegen, welche die Allotropisirbarkeit des Kohlenstoffes, Phosphors u. s. w. ausser Zweifel stellen und zugleich darthun, dass auch das chemische Verhalten dieser Körper mit ihren allotropen Zuständen mehr oder weniger sich ändere. Könnten nun ein oder mehrere Grundstoffe, welche in die Zusammensetzung einer organischen Materie eingehen, verschiedene solcher Zustände annehmen und liessen sich dieselben wie diejenigen des Sauerstoffes in einander überführen, so müsste eine derartige Materie entweder eine isomere Modification oder eine Umsetzung in verschiedenartige Substanzen erleiden, sobald unter dem Einfluss irgend eines Agens auch nur ein elementarer Bestandtheil der besagten Verbindung eine solche Zustandsveränderung erlitte, weil dadurch die ursprünglichen chemischen Beziehungen aller ihrer Elemente zu einander ebenfalls verändert würden.

Was diejenigen organischen Materien betrifft, unter deren Berührungseinfluss gewisse Substanzen, z. B. Stärke und Wasser, sich chemisch verbinden, so gleichen sie auch in dieser Hinsicht dem Platin, welches bekanntlich den unthätigen Sauerstoff zu bestimmen vermag, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff zu Wasser sich zu vereinigen und noch anderweitige Oxidationswirkungen hervorzubringen, wie z. B. den Weingeist in Essigsäure zu verwandeln, welche Wirkungen zu verursachen dieser Sauerstoff für sich allein nicht fähig wäre. Dass nun

das Vermögen des Platins, HO + ⊕ in HO und O umzusetzen, eng zusammenhänge mit der Fähigkeit des Metalles, H und O zur Wasserbildung zu bestimmen, kann wohl kaum bezweifelt werden, welcher Zusammenhang nach meiner Ansicht auf dem Vermögen des Platins beruht, wie das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides, so auch das freie O in ⊖ überzuführen, wodurch in dem einen Fall eine Zersetzung, in dem andern eine Verbindung bewirkt wird.

Vergleichbar der erwähnten Synthese ist die unter dem Berührungseinflusse der Diastase oder des Speichels bewerkstelligte Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser, welche letztere Materien als solche eben so wenig fähig sein dürften, sich chemisch mit einander zu verbinden, als der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte mit dem Wasserstoff sich zu vereinigen vermag, indem es scheint, als ob die Stärke erst in das ihr isomere Dextrin übergeführt werden müsste, ehe sie mit Wasser zu der besagten Zuckerart zusammentreten kann, und desshalb vielleicht anzunehmen wäre, dass die Stärke durch die Diastase u. s. w. in ähnlicher Weise verändert werde, wie der gewöhnliche Sauerstoff durch das Platin.

Eine weitere bemerkenswerthe Aehnlichkeit zwischen der Wirksamkeit dieses Metalles und derjenigen einer Anzahl organischer Materien besteht darin, dass die Letztern gleich dem Platin sowohl zerlegend als verbindend auf gewisse Substanzen einwirken können. Das Emulsin z. B. zerlegt das Amygdalin, bestimmt aber auch nach meinen Versuchen die Stärke und das Wasser, sich zu Zucker zu verbinden; die Hefe spaltet den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure, wie sie den Rohrzucker anregt, mit Wasser zu Traubenzucker sich zu vereinigen.

Den vorangegangenen Auseinandersetzungen gemäss gienge also meine Ansicht dahin, dass alle die besprochenen Zersetzungen, isomeren Veränderungen und chemischen

Verbindungen unorganischer und organischer Materien, welche unter dem Berührungseinflusse gewisser Körper bewerkstelligt werden, zunächst auf allotropen Modificationen des einen oder des andern dabei betheiligten elementaren Stoffes beruhten, dass also z. B. das Zerfallen des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure herbeigeführt würde in Folge eines allotropisirenden Einflusses, welchen unter geeigneten Umständen die Hefe auf einen oder mehrere Grundstoffe des Zuckers ausübte, wodurch deren chemische Beziehungen zu einander so verändert würden, dass sie in ihrem ursprünglichen Verbindungszustand eben so wenig als die Bestandtheile des unter den Berührungseinfluss des Platins gestellten Wasserstoffsuperoxides verharren könnten. Wie also unter solchen Umständen HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, so der Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure.

Aus dem Gesagten ersieht man, dass die Ansichten, auf welche meine Vermuthung über die nächste Ursache der katalytischen Erscheinungen sich stützt, wesentlich abweichen von den heutigen Vorstellungen der Chemiker, für welche die Unveränderlichkeit eines einfachen Stoffes mit dem Begriff eines Elementes zusammenfällt und die desshalb auch annehmen, dass alle chemischen Vorgänge entweder auf einer Verbindung der für unveränderlich gehaltenen kleinsten Theilchen verschiedenartiger Stoffe mit oder auf einer Trennung derselben von einander beruhen. Diesen Vorstellungen gemäss muss man daher die Ursache der Bildung oder Zersetzung einer chemischen Verbindung ausserhalb der Stofflichkeit ihrer elementaren Bestandtheile suchen: in Anziehungen oder Abstossungen, d. h. in Bewegungen ihrer kleinsten Theilchen durch die Wärme, das Licht, die Electricität u. s. w. veranlasst und darf man natürlich nicht daran denken, dass die nächste Ursache chemischer Verbindungen oder Trennungen auch in Zustands-

veränderungen liegen könnte, welche die kleinsten Theilchen der dabei betheiligten Grundstoffe selbst erleiden. Wenn ich nun in den chemischen Erscheinungen noch etwas Anderes als ein blosses An-, Ueber-, Durch- und Auseinanderschieben gleich- oder verschiedenartiger Atome sehe und eine gewisse Veränderlichkeit der Stoffe, welche wir einfache nennen, für mehr als nur wahrscheinlich halte, so bedarf meines Bedünkens eine solche Abweichung von den herrschenden Vorstellungen des Tages um so weniger einer Entschuldigung, als die heutige chemische Atomistik selbst nichts Weiteres als eine Hypothese und noch weit davon entfernt ist, uns von dem gesammten Erscheinungsgebiete der Chemie genügende Rechenschaft geben zu können.

Schliesslich kann ich nicht umhin, noch einige Bemerkungen über die physiologische Bedeutung zu machen, welche mir die Thatsache zu haben scheint, dass die ganze Pflanzen und Thierwelt von katalytisch wirkenden Materien im eigentlichsten Sinne des Wortes durchdrungen ist, eine Thatsache, von der kaum anzunehmen sein dürfte, dass sie eine rein zufällige sei.

Wenn die Erfahrung lehrt, dass keinem der bekannten Fermente das Vermögen fehlt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, und es ferner Thatsache ist, dass der Verlust ihres Vermögens, Gährungen zu erregen, auch denjenigen ihrer Fähigkeit nach sich zieht, HO_2 zu katalysiren, so dürfen wir aus dem Zusammengehen und Verschwinden dieser Wirksamkeiten wohl schliessen, dass Beide von der gleichen Ursache herrühren, also z. B. die Hefe aus demselben Grunde den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure umsetze, wesshalb sie das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und Sauerstoff zerlegt, worin dieser Grund auch immer liegen mag. Ueberdiess ist aber noch wahrscheinlich, dass jede organische Materie, welche

nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen vermag, auch die Fähigkeit besitze, noch anderweitige katalytischen Wirkungen auf pflanzliche oder thierische Substanzen hervorzubringen, in ähnlicher Weise, wie das Myrosin, Emulsin u. s. w. diess thun. Die Thatsache, dass durch das ganze Pflanzen- und Thierreich Materien verbreitet sind, welche das Wasserstoffsuperoxid katalysiren, gibt daher auch der Vermuthung vollen Raum, dass dieselben sämmtlich wirkliche Fermente, d. h. Substanzen seien mit dem Vermögen begabt, auf diese oder jene mit ihnen in Berührung kommende organische Materien katalytisch einzuwirken.

Bekanntlich ist schon öfters die Ansicht ausgesprochen worden, dass manche in lebenden Pflanzen und Thieren stattfindenden chemisch-physiologischen Vorgänge auf ähnlichen Ursachen beruhen dürften, durch welche die sogenannten Gährungen veranlasst werden, ohne dass aber bis jetzt für die Richtigkeit dieser Vermuthung genügende thatsächliche Beweise beigebracht worden wären. Ich halte nun dafür: die allgemeine Verbreitung katalytisch wirksamer Materien durch die Pflanzen- und Thierwelt spreche deutlichst zu Gunsten der Annahme, dass eine grosse Zahl stofflicher Veränderungen, welche im lebenden Organismus Platz greifen, auf eine ganz ähnliche Weise bewerkstelligt werde, wie die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die Hefe, die Ueberführung der Stärke in Gummi durch die Diastase und die Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser durch den Speichel u. s. w.

Von einer ganz besondern chemisch-physiologischen Bedeutung scheint mir die Thatsache zu sein, dass die Saamen sämmtlicher von mir untersuchten Pflanzen eine Materie enthalten, welche das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren vermag, also das allen Fermenten gemeinschaftliche

Merkmal besitzt, wesshalb auch die Vermuthung sehr nahe liegt, dass eine solche Materie schon bei dem Keimen der Saamen eine einflussreiche Rolle spiele, d. h. die stofflichen Veränderungen einleite, welche den Keimungsvorgang begründen. Diese Vermuthung scheint mir durch die Thatsache zur Gewissheit erhoben zu werden, dass die Keimungsfähigkeit jedes Pflanzensaamens durch alle die Mittel zerstört wird, welche denselben seines Vermögens berauben, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren oder die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen.

Da mir diese Thatsache für die vorliegende Frage von grosser Bedeutung zu sein scheint, so will ich hier nachholen, was schon weiter oben hätte vorgebracht werden sollen, nemlich die Angabe eines Mittels, durch welches alle organischen Materien ihres Vermögens, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren, sofort beraubt werden können, und dieses Mittel ist der Schwefelwasserstoff. Wird zu den frischen wässrigen Auszügen von Pflanzentheilen, z. B. der Kartoffelschalen, der Blätter des Leontodon taraxacum, des schwarzen Senfes u. s. w., welche noch sichtliche Mengen Sauerstoffgases aus dem ihnen beigemischten Wasserstoffsuperoxid zu entbinden und entweder schon die reine oder die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, nur eine verhältnissmässig sehr kleine Menge HS-haltigen Wassers gefügt, so verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit augenblicklich, gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wären. Lässt man den mit einer das Wasserstoffsuperoxid katalysirenden Materie behafteten Pflanzentheil, z. B. Blätter von Leontodon oder die Schalen roher Kartoffeln in einer HS-haltigen Atmosphäre einige Zeit verweilen, so haben sie ihr katalytisches Vermögen eingebüsst: es entwickeln sich an den so behandelten und in Wasserstoffsuperoxid eingeführten Schalen u. s. w. keine Gasbläschen mehr und haben sie namentlich auch die Fähig-

keit verloren, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, d. h. die blosse Guajaktinctur zu bläuen.

Worauf nun auch immer diese Zerstörung der katalytischen Wirksamkeit besagter Materien beruhen mag, sicher ist, falls dieselbe nach meiner Annahme eine massgebende Rolle bei der Keimung spielen sollte, dass Saamen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes gehörig lange ausgesetzt gewesen wären, nicht mehr keimen könnten. So verhält sich in der That die Sache auch. Mohnsaamen u. s. w., welchen ich 48 Stunden lang der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt sein liess, hatte sein Keimungsvermögen gänzlich verloren, wie derselbe im zerstampften Zustande auch die darüber gegossene HO_2-haltige Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermochte, und eben so wird die Keimkraft der Saamen dadurch zerstört, dass man dieselben einige Zeit in HS-haltigem Wasser verweilen lässt. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass ein Pflanzensaamen mit seinem Vermögen, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren, auch seine Keimfähigkeit verliert, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die katalytische Wirksamkeit der Saamen an der Keimung derselben wesentlich betheiligt sei.

Bereits ist erwähnt worden, dass alle organischen Materien mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxid nach Art des Platins zu zerlegen, dasselbe bei der Siedhitze des Wassers verlieren, und wohl bekannt ist, dass unter den gleichen Umständen auch die Keimungsfähigkeit der Pflanzensaamen aufgehoben wird, eine weitere Thatsache, welche zu Gunsten der Annahme spricht, dass die in jedem Saamen vorhandene das Wasserstoffsuperoxid katalysirende Materie es sei, welche den Vorgang des Keimens einleite. Hieraus scheint mir auch die von Herrn Dr. Fritz Burckhardt gemachte Beobachtung erklär-

lich zu werden, dass bei 60° das Keimen der Saamen nicht mehr stattfindet.

Es darf wohl als sicher ermittelte Thatsache gelten, dass die Anwesenheit von Sauerstoffgas eine unerlässlich nothwendige Bedingung für das Keimen sei, und da bei diesem physiologischen Vorgange Kohlensäure gebildet wird, so darf man hieraus auch schliessen, dass im ersten Stadium der Entwicklung der Pflanzen Oxidationsprocesse innerhalb des keimenden Saamens stattfinden. Da aber der den Saamen umgebende atmosphärische Sauerstoff im unthätigen Zustande sich befindet, so muss derselbe erst zur chemischen Wirksamkeit angeregt werden, bevor er auf irgend einen Bestandtheil des Saamens oxidirend einzuwirken vermag, und wie ich vermuthe, ist es gerade eine Hauptbestimmung der keinem Saamen fehlenden katalytisch wirksamen Materie, den mit ihr in Berührung tretenden atmosphärischen Sauerstoff chemisch zu erregen, also auch in dieser Hinsicht platinähnlich zu wirken. Ich habe in der That mehr als eine Saamenart gefunden, welche mit wenig Wasser zusammen gestossen, die darauf gegossene reine Guajaktinctur sofort mehr oder weniger tief bläute, in welcher Beziehung der Saamen der sogenannten Schwarzwurzel (Storzonera hispanica) sich ganz besonders auszeichnet, eine Eigenschaft, welche, wie bereits erwähnt, mit dem Vermögen einer Materie, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, eng zusammenhängt.

Wenn nun erfahrungsgemäss dem Platin das zweifache Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren und dem unthätigen Sauerstoff die chemische Wirksamkeit des Ozons zu verleihen, so dürfte jede organische Materie, welche mit dem erstern Vermögen begabt ist, auch das andere in schwächerm oder stärkerm Maasse besitzen, und da nach meinen Versuchen keinem Saamen die Fähigkeit, HO_2 nach Art des genannten Metalles zu zerlegen,

gänzlich abgeht, so dürfte derjenige Saamenbestandtheil, welcher diese Wirkung hervorbringt, es auch sein, der den bei der Keimung stattfindenden Oxidationsprocess einleitet, und zwar durch die von ihm bewerkstelligte Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffes.

Obigen Angaben gemäss fehlt, wie dem Saamen, so auch der Wurzel keiner Pflanze eine das Wasserstoffsuperoxid katalysirende Materie, also demjenigen Theile der Pflanze nicht, welcher für ihr Bestehen und Wachsthum so unerlässlich nothwendig ist, und eben so finden sich derartige Substanzen in andern Organen der Gewächse, wo wichtige Vorrichtungen stattfinden, d. h. die Bildung organischer Materien entweder vorbereitet wird oder wirklich Platz greift, wie z. B. in der frischen Rinde des Stammes und der Zweige von Bäumen, in Blüthen u. s. w., welche Thatsache sicherlich keine Zufälligkeit sein kann und ihre physiologische Bedeutung haben wird.

Da nun sowohl in der Pflanzen- als Thierwelt diejenigen Materien allgemein verbreitet sind, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxid einwirken, so kann es kaum fehlen, dass sie hier wie dort durch ihre katalytische Wirksamkeit eine wichtige chemisch-physiologische Rolle spielen, d. h. sehr wesentlich zu den unaufhörlichen und zahlreichen Stoffswandlungen beitragen, welche im thierischen Organismus stattfinden. In einer meiner letzten Mittheilungen ist bereits gezeigt worden, dass die Blutkörperchen ein solches Vermögen in einem ausgezeichneten Grade besitzen, und ich gedenke demnächst auf diesen so merkwürdigen Gegenstand zurück zu kommen, wie überhaupt die katalytische Wirksamkeit thierischer Materien etwas einlässlich zu behandeln.

Mag nun, um zum Schlusse dieser Mittheilung noch einige Worte zu sagen, die allgemeine Deutung, welche ich den katalytischen Erscheinungen zu geben versucht habe,

richtig oder irrig sein, jedenfalls haben nach meinem Dafürhalten die oben besprochenen Thatsachen ein nicht geringes theoretisches Interesse, indem sie in der That die höchsten Fragen der chemischen Wissenschaft berühren, wesshalb dieselben namentlich der Beachtung der Physiologen werth sein dürften, und zwar um so eher, als diese es am besten wissen müssen, wie äusserst lückenhaft und unvollkommen unsere Kenntnisse von der nächsten Ursache der stofflichen Umwandlung und Erzeugung organischer Materien und wie wenig begriffen selbst die einfachsten physiologischen Vorgänge der Pflanzen- und Thierwelt dermalen noch sind.

Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unsern Laboratorien anstellen, können wohl auf die chemischen Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Thieren die Stoffswandelungen zu Stande kommen, so gewaltsam sei, dass bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte und man leider von dem Erfolg unserer mühevollsten Arbeiten dieser Art mit dem Dichter nur zu oft sagen muss: „Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben.“ Es muss desshalb äusserst wünschenswerth erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die Bisherigen geeignet, uns zum Verständniss der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Thier- und Pflanzenwelt stattfinden.

GESCHENKE

an das

naturwissenschaftliche Museum

in den Jahren 1861 und 1862.

---

1. Geldbeiträge.

Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1861	Fr.	300. —
Von l. Museums-Verein, desgleichen . . .	„	850. —
Von demselben ausserordentlicher Beitrag für Anschaffung von Alpen-Petrefakten . .	„	650. —
Von Hrn. Rathsherrn P. Merian zur Verwendung für die Bibliothek	„	500. —
	Fr.	2300. —

Ferner:

Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1862	Fr.	300. —
Von l. Museumsverein, desgleichen	„	850. —
Von Hrn. Rathsherrn P. Merian für die Bibliothek	„	500. —
Aus E. E. Trauerhause	„	1000. —
	Fr.	2650. —

2. Für die zoologische Sammlung.

Von Hrn. Consul David-Burckhardt:
Einige Seeigel und Seesterne aus Brasilien und dem Rothen Meere.

Von Hrn. Rathsh. Rud. Merian-Iselin:
Mergus merganser jun., bei Basel geschossen.

Von Hrn. Dr. Bieder in Langenbruck:
Hypudæus terrestris, Var. flava.

Von Hrn. Dr. Ludwig Imhoff:
Sorex Leucodon.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:
Hypudæus arvalis.
Sorex sp.

Von Hrn. Prof. J. J. Mieg:
Strix brachyotus.

Von Hrn. Dr. Friedr. Burckhardt-Brenner:
Ampelis Pompadora.
Cacicus sp.

Von Hrn. Präparator Gust. Schneider:
Insekten und Vögel aus Brasilien.

Von Fräulein Emilie Linder:
Eine Sammlung von Conchylien und Echinodermen.

3. Für die Mineralien- und Petrefakten-Sammlung.

Von Hrn. Nationalrath Rud. Ringier in Lenzburg:
Backenzahn von Halitherium Studeri. H. v. Mey.
Fischwirbel.
Eine Anzahl Versteinerungen, sämmtlich aus der Gegend von Lenzburg.

Von Hrn. Eduard Burckhardt:
Schild von Belodon aus dem obern Keuper von Nieder-Schönthal, Kant. Basel.

Von Hrn. Karl Meyer in Bolivia:
Kupferstufen aus Bolivia.

Von Hrn. Edward C. Hartsinck Day in Charmouth, Dorsetshire:
Ophiurella Egertoni und eine Anzahl Ammoniten aus dem Lias von Charmouth bei Lyme Regis.

Von Hrn. Wolf, amerikanischer Consul:
30 Arten Crinoideen, ein Productus und eine Coralle aus dem Bergkalk von Burlington im Staate Jowa.

Von Hrn. Prof. F. Sandberger in Karlsruhe:
Versteinerungen aus verschiedenen Gegenden.

Von Hrn. Prof. Albr. Müller:
Eine Anzahl Versteinerungen, hauptsächlich aus dem Kant. Basel.

Von Hrn. Rathsh. P. Merian:
Eine Anzahl Versteinerungen, vorzüglich aus England.

Von Hrn. Prof. E. Desor in Neuchatel:
Neun Arten fossiler Echiniden.

Von Hrn. Wilh. Oser-Iselin:
Junger Zahn von Rhinoceros tichorhinus, bei den Abgrabungen im Schutte der Nauenstrasse gefunden.

Von Hrn. Architect Josua Tester:
Backzahn von Elephas primigenius, im Gerölle an der Burgstrasse bei Klein-Basel gefunden.

Von Hrn. Prof. Osw. Heer in Zürich:
Diademopsis Heeri. M.
Ophiurella.
Glyphæa Heeri. Oppel.
Atrimpos liasinus. Opp.
und 14 Käferarten,
sämmtlich aus dem untersten Lias der Schambelen, Kanton Aargau.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:

Grosser Schenkelknochen eines Sauriers aus dem obern Keuper des Kantons Basel.

Krone von Apiocrinus polycyphus. Ag.

Trichites fibrosus. M. aus dem Terrain à Chailles.

Grosses Exemplar von Ammonites Becchei. Sow. von Prattelen, und andere Versteinerungen.

Von Hrn. Prof. Andreas Heusler:

Bergkrystall aus dem Kanton Glarus.

Von l. Missionshause:

Grosses Stück Laterit von der Westküste Ostindiens.

Von Hrn. Prof. F. Miescher:

Einige Versteinerungen von der Lenk im Simmenthal.

Von Hrn. Prof. W. Vischer:

Smirgel von der Insel Samos.

Von Hrn. Dr. P. Reinsch, Lehrer in Therwyl:

Pflanzenversteinerungen im Süsswasserkalk v. Therwyl.

Von Hrn. Jos. Köchlin-Schlumberger in Mülhausen:

22 Handstücke von Gebirgsarten aus den Vogesen.

Von Hrn. Friedrich Heusler sel.:

Durch sein am 14. Oct. 1862 eröffnetes Testament legirt derselbe seine hinterlassene Mineraliensammlung in 5 Schränken, 2500 Stücke zählend.

Von Fräulein Emilie Linder:

Eine von Herrn Schaffner Dienast sel. hinterlassene Sammlung von Mineralien und Versteinerungen sammt Glasschrank.

4. Für die chemische Sammlung:

Von Hrn. Sainte-Claire Deville in Paris:

50 Gramm Platinmohr.

5. Für die naturwissenschaftliche Bibliothek.

Von der physikal.-ökonomischen Gesellschaft in Königsberg:
Schriften der Gesellschaft I, 1. 2. II, 1. 2.
Elditt, die Metamorphose des Caryoborus gonagra. 1860.

Von der Chemical Society in London:
Journal. XIII, 3. 4. XIV, 1—4. XV, 5. 6—9.

Von der Société industrielle in Mülhausen:
Bulletin XXX—XXXII.

Von der physikalisch-medizinischen Gesellschaft in Würzburg:
Würzburger naturwissenschaftliche Zeitschrift. I, 2—4. II. III, 1.

Von dem R. Istituto Lombardo in Mailand:
Memorie. VIII. IX, 1. 2.
Atti. II, 4—20. III, 1—4.

Von der R. Society etc. in Dublin:
Dublin quarterly Journal of Science. I. II.

Von dem naturhistorischen Verein der preussischen Rheinlande in Bonn:
Verhandlungen. XVII. XVIII.

Von der Società Italiana di Scienze naturali in Mailand:
Atti. II, 3. 4. III. IV, 1. 2.

Von dem Gewerbeverein in Bamberg:
Bericht von 1858—60.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in Wien:
Sitzungsberichte der mathem.-naturwissensch. Abtheilung. XLI, Nr. 20. XLII. XLIII, Abth. I u. II. XLIV, I u. II. XLV, I, 1—3. II, 1—4.
Register zu Band 31—42.
Almanach 1861. 1862.

Von der zoologisch-botanischen Gesellschaft in Wien:
Verhandlungen X. XI.
Neilreich, Nachträge zu Maly's Enumeratio Plantarum.

Von der K. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen:
Nachrichten 1860. 1861.

Von dem physikalischen Verein in Frankfurt a. M.:
Jahresbericht 1859—60. 1860—61.

Von der zoologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.,
Weinland, der zoologische Garten II. III, 1—6.

Von der Royal Society in London:
Abstract of Papers I—VI. 1832—54.
Proceedings VII—XI. XII bis No. 51.

Von der Wetterauer Gesellschaft für Naturkunde in Hanau:
Jahresbericht. August 1858 bis August 1860. 1862.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Bern:
Mittheilungen No. 440—496.

Von dem zoologisch-mineralog. Verein in Regensburg:
Correspondenzblatt XIV. XV.

Von dem Verein für Naturkunde des Herzogth. Nassau:
Jahrbücher XIV. XV.

Von dem geognost.-montanist. Verein in Steiermark:
10r und 11r Bericht.

Von der k. bayerischen Gesellschaft der Wissenschaften in München:
Sitzungsberichte 1860. 1861, I. II. 1862, I. II, 1.
Verzeichniss der Mitglieder 1860. 1861.
Andr. Wagner, Denkrede auf *Schubert*.
— Fauna des lithograph. Schiefers II.
— Fische des lithograph. Schiefers I.
Harless, Nervensubstanz IV.
— Physiologischer Rheoscop.
— Grenzen der physiologischen Forschung.
— Mechanik der Muskelbewegung.
Rathke, Arterien der Verdauungswerkzeuge der Saurier.
Liebig, Rede 1861.
Siebold, Parthenogenesis.
Martius, Denkrede auf Biot.

Von der Société des Sciences naturelles de Cherbourg:
Mémoires VII. VIII.

Von der K. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin:
Monatsberichte 1860. 1861.
Register dazu von 1836—1858.

Von dem Mannheimer Verein für Naturkunde:
27r und 28r Jahresbericht.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Zürich:
Vierteljahrsschrift III, 3. 4. IV—VI.

Von dem naturhistorischen Verein in Württemberg:
Jahreshefte XVII. XVIII.

Von der Académie des Sciences in Dijon:
Mémoires. 2e Ser. VIII. IX.

Von der naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg i. Br.:
Berichte II, 3. 4.

Von dem Verein für Naturkunde in Cassel:
1r bis 11r Bericht.

Von der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg:
Mémoires 7e Série. III. IV, 1—9.
Bulletin II. III. IV, 1—6.
Leonh. Euleri, Opera posthuma. I. II.

Von der Schlesischen Gesellschaft für vaterländ. Kultur:
38r und 39r Jahresbericht für 1860 und 1861.
Abhandlungen. Abtheilung für Naturwissenschaft 1861. 1862, I.
— Philosophisch-histor. Abtheilung 1861. 1862, I. II.
Ferd. Rœmer, die fossile Fauna von Sadewitz. 1861.

Von der Société des Naturalistes de Moscou:
Bulletin. 1860, II—IV. 1861, I—IV.
Nouveaux Mémoires. XIII, 2.

Von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens:
Jahresbericht. Neue Folge. VI. VII.

Von der Société Vaudoise des Sciences naturelles:
Bulletin No. 48. 49.

Von dem naturhistorischen Verein in Augsburg:
14r und 15r Bericht.

Von der Senkenbergischen naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt a. M.:
Abhandlungen III, 2. IV, 1.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein in Hamburg:
Abhandlungen IV, 2.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Danzig:
Neueste Schriften VI, 2. 3. 4.
Klinsmann, Clavis Dilleniana. 1856.

Von der deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin:
Zeitschrift XII. XIII. XIV, 1.

Von dem K. Hofmineralienkabinet in Wien:
H. Dauber, Ermittlung krystallographischer Constanten. I—IV.

Von der Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève:
Mémoires XVI, 1. 2.

Von der Linnean Society in London:
Transactions XXIII, 1.
Journal of the Proceedings. Zoology IV, No 16. V, No. 17—20.
— Botany IV, No. 16. Suppl. V, No. 17—20 und 2 Supplemente.

Von der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig:
Abhandlungen V. VI.
Berichte. Mathem.-physikal. Classe. 1860. 1861, I. II.

Von der Oberlausitzischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Görlitz:
Neues Lausitzisches Magazin XXXVIII—XL, 1.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein in Halle:
Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XV bis XIX.

Von der Geological Survey in London:
De la Beche, Report on Cornwall. 1839.
Memoirs. I. II, 2. 1846—48.
Figures and descriptions of British organic remains. Dec. I—IV. Monograph. I.
Records of the School of Mines I, 1. 3. 4.
Mining Records 1853—1860.
The Iron ores of Great Britain. II. III.
Reports on the Geology etc. 1856—1861.

Von der Smithsonian Institution in Washington:
Contributions to Knowledge. XII.
Report 1859. 1860.
Results of meteorolog. Observations. I.
Smithsonian Miscellaneous Collections. I—IV.
Catalogue of Publications. 1862.

Von der American Association for the Advancement of Science:
Proceedings. 14. Meeting.

Von dem Ohio State Board of Agriculture:
14r und 15r Jahresbericht.

Von dem Staate Arcansas:
D. D. Owen, 2d Report of a geological reconnaissance.

Von dem Lyceum of Natural history in New-York:
Annals. VII, 4—12.

Von der Academy of Natural Sciences of Philadelphia:
Proceedings. 1860. 1861. 1862, No. 1—4.
Gill, Catalogue of Fishes. 1861.

Von der Academy of Science of St. Louis:
Transactions. I, 4.

Von der naturwissenschaftl. Gesellschaft in St Gallen:
Bericht 1860—61. 1862.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Emden:
46r und 47r Jahresbericht.
Kleine Schriften. 1861.
Prestel, Witterungsbeobachtungen. 1860 und 61.
Von dem Offenbacher Verein für Naturkunde:
2r und 3r Bericht.
Von der Zoological Society in London:
Proceedings. XXVIII, 3. XXIX, 1. 2.
Von der K. geologischen Reichsanstalt in Wien:
Jahrbuch XI, 2. XII, 1—3.
The Imp. Geolog. Istitute of the Austrian Empire at the Exhibition. 1862.
Hörnes, foss. Mollusken des Tertiärbeckens von Wien. II, 3. 4.
Von der Schweizerischen naturforsch. Gesellschaft:
Dufour, Atlas. Bl. 8. 22. 23. 25.
Von der K. Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm:
Öfversigt. XVII. XVIII.
Fregatten Eugenies Resa. Fysik II. Physique II.
— Zoologi V. Botanik II.
Widegren, Om Fisk-Faunan.
Meteorologiska Jakttagelser. II.
Von der Universität Königsberg:
Amtlicher Bericht über die 35. Versammlung deutscher Naturforscher.
Von der Société des Sciences naturelles de Neuchâtel:
Bulletin V, 3. VI, 1.
Von der Gesellschaft Isis in Dresden:
Denkschriften. 1860.
Von der Sociedad de Naturalistas Neo-Granadinos in Bogota:
Boletin. Bogen 3—10.
Contribuciones. 1860.

Von der naturkundigen Vereinigung in Batavia:
Natuurkundig Tijdschrift. XIX. XXII. XXIII, 1—6.
Acta Societatis. V. VI.

Von der naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg:
Abhandlungen. II.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam:
Verhandelingen. IX.
Verslagen en Mededeelingen. XI. XII.
Jarboek. 1860.

Von der zoologischen Gesellschaft in Amsterdam:
Bijdragen tot de Dierkunde. VIII.

Von der Magyar tudományos Akademia in Pesth:
György, A Hangrendser Kiramitasarol. 1858.
Margo, A Puhanyok Izomzostjairol. 1861.
Magyar Akademiai Ertesitö. I. 1860.
Termeszettudomanyi Palyamunkak. I—III. 1837—44.
Mathematicai Palyamunkak. I. 1844.
György, A Felsöbb Analysis' Elemie. I. II. 1836—40.
Vallas, Felsöbb Egyenletek. 1842.
Mocsi, Elmelkesedek a physiologia. 1839.
Sztoczek, Utasitas meteorologiai Eszleletekre. 1861.
Mathematikai s termeszettudomanyi Közlemenyek. I. 1861.
Szabo, Pest-Buda Környekenek föltdani leirasa. 1858.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein des Harzes:
Aerichte. 1859—1860.

Von der naturhistorischen Gesellschaft zu Hannover:
11r Jahresbericht.

Von der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Giessen:
9r Jahresbericht.

Von der naturforschenden Gesellschaft zu Bamberg:
5r Bericht.

Von der K. geographischen Gesellschaft in Wien:
Mittheilungen. I—V.

Von dem Verein für Naturkunde zu Presburg:
Verhandlungen. IV. V.

Von der Société jurassienne d'Emulation:
Actes. XII.

Von der Literary and Philosophical Society in Manchester:
Memoirs. 4d Ser. I.
Rules. 1861.

Von der Gesellschaft der Künste und Wissenschaften in Batavia:
Verhandelingen. XXVII. XXVIII.
Tijdschrift voor Indische Taal- en Volkenkunde. VII—X.

Von dem Ferdinandeum in Innsbruck:
29r Bericht.
Zeitschrift 3te Folge. X.

Von der Société des Sciences naturelles in Strassburg:
Mémoires. V, 2. 3.

Von der K. Gesellschaft für Mineralogie in St. Petersburg:
Verhandlungen. 1862.

Von l. Museumsverein:
Blainville, Ostéographie. 1839—1855.

Von Hrn. Prof. C. F. Schönbein:
C. F. Schönbein, über die nächste Phase der Entwicklung der Chemie. 1860.
Abhandlungen der phys-mathem. Classe der K. Bayr. Akademie. XI, 1. 2. 1861.
Erdmann, über das Studium der Chemie. 1861.
Hofmann, Contributions to the history of Phosphorous Bases. I—III. 1861.
Avanzini, Geneogenesi I. 1861.
Pettenkofer, Respirationsapparat. 1861.
Trabalhos do Observatorio meteorologico do Infante D. Luiz. VII. 1862.

Trautwein, die Soolquellen von Kreuznach. 1856.

Van Oven, De Galvanische Gasbatterij. 1862.

Scheurer-Kestner, Principes de le théorie chimique des types. 1862

Daubeny, on the final causes of the sexuality of Plants. 1860.

Von Hrn. Prof. L. Rütimeyer:

L. Rütimeyer, Neue miocäne Fundorte von Rhinoceros in der Schweiz. 1860.

— Beiträge zur miocänen Fauna der Schweiz 1861.

— Die Fauna der Pfahlbauten in der Schweiz. 1861.

— Eocäne Säugethiere aus dem Gebiet des schweiz. Jura. 1862.

Ferrara, Storia naturale della Sicilia. 1813.

— Memoria sopra i Tremuoti della Sicilia in 1823.

Sarmatano, Sul monte Erice. 1826.

Gemellaro, Sopra alcuni pezzi di Granito. 1823.

— Del nuovo Vulcano sorto dal Mare 1831.

— Sopra la varietà di superficie nelle correnti vulcaniche. 1843.

Calcara, Ossa di Mastodonte in Palermo. 1839.

Ginsberg, Rapport sur les mines de Plomb de la vallée d'Entremont. 1819.

Von dem Hrn. Verfasser:

P. A. Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 2te Auflage. 1816.

Von dem Hrn. Verfasser:

G. Omboni, Gita geologica al Lago d'Iseo. 1861.

— Il Congresso Suizzero in Lugano. 1861.

— Cenni sulla Carta geologica della Lombardia. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. D. Graham, A Lunar Tidal Wave in the North American Lakes. 1861.

— Report on the improvements of the harbours of Lakes Michigan. 1860.

Von Hrn. Prof. G. Wiedemann:

G. Wiedemann, die Lehre vom Galvanismus und Elektro-Magnetismus. I. II, 1. 1861.

Thomson and *Joule*, On the thermal effect of Fluids in motion. I. II. 1853. 54.

Joule, On the thermal effect of Compressing Fluids. 1859.

Dubosq, Photographie. 1853.

Von Hrn. Prof. Albr. Müller:

Albr. Müller, Geognost. Skizze des Kant. Basel. 1861.

— Dasselbe. Neuchatel 1862. 4°.

R. Ludwig, Steinkohlenformation im Gouvernement Parm. 1860.

Legat von Hrn. Ludw. Schweizer sel.:

A. Delessert, Souvenirs d'un voyage dans l'Inde. 1843.

T. Smith, Il Gabinetto del giovane Naturalista. I—V. 1826.

Domesticated Animals. 1833.

Von Hrn. Prof. Andr. Heusler:

Gruner, Eisgebirge. I—III. 1768.

Werner, Caractères ext. des Fossiles. 1795.

Jagemann, Leben von G. Galilei. 1787.

Poggendorff, Lebenslinien. 1853.

Redtenbacher, Calorische Maschine. 1853.

Zeuner, Schiebersteuerungen. 1858.

Amsler, Planimeter. 1856.

Clausius, Potentialfunctionen. 1859.

Von dem Hrn. Verfasser:

R. Caspary, De Abietinarum floris foeminei structura. 1861.

— Ueber das Vorkommen der Hydrilla verticillata. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

Daubré, Expériences sur la possibilité d'une infiltration capillaire. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

A. Morlot, Leçon d'ouverture d'un cours sur la haute antiquité. 1861.

— Une date de Chronologie absolue en Géologie. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

Osw. Heer, Beiträge zur Kenntniss der sächsisch-thüringischen Braunkohlenflora. 1861.

— Beiträge zur Insektenfauna Oeningens. 1862.

Von den Herren Herausgebern:

B. Silliman, *B. Silliman jun.* and *J. D. Dana*, American Journal of Science. 2d Ser. XXX—XXXIII.

The great Comet of 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

W. A Ooster, Catalogue des Céphalopodes fossiles des Alpes suisses. I—V. 1861.

Von Hrn. Appellationsrath J. Rud. Burckhardt:

Müller, Naturaliencabinet J. Chr. Olearii. 1750.

Leonhard, Naturgesch. d. Mineralreichs. I. II. 1831—33.

Babo und *Metzger*, Die Wein- und Tafeltrauben. 1836.

C. James, Eaux minérales de la Corse. 1854.

Von den Herren Verfassern:

W. Pressel und *J. Kaufmann*, Bau des Hauensteintunnels. 1860.

Von Hrn. Prof. Chr. Bernoulli:

Marquise de *Chastellet*, Principes de la Philosophie naturelle. I. II. 1759.

Dan. Bernoulli, Hydrodynamica. 1738.

S. Gravesande, Physices Elementa. I. II. 1748.

Desaguiliers, Cours de Physique. I. II. 1751.

Chladni, Acoustique. 1809.

Hoffmann, Bevölkerungs-Verhältnisse im preussischen Staate. 1843.

Becher, Statistische Ergebnisse der österreichischen Monarchie. 1841.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:

Sartorius v. Waltershausen, Atlas des Aetna. 8te Liefg.

Von dem Hrn. Verfasser:

C. Bruch, Vergleichende Osteologie des Rheinlachses. 1861.

— Ueber osteologische Gattungscharaktere beim Karpfengeschlecht.

— Die Wirbeltheorie des Schädels am Skelette des Lachses geprüft. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

S. *Friedmann*, Niederländisch Ost- u. Westindien. 1860.

Von dem Hrn Verfasser:

Ch. B. Norton, Literary Letter No. 4. 1859. New Series No. 1. 1860.

Von Hrn. Dr. C. G. Giebel in Halle:

C. G. Giebel, Beiträge zur Osteologie der Nagethiere. 1857.

— Die Silurische Fauna des Unterharzes. 1858.

Irmisch, Ueber einige Arten der Potameen. 1858.

Læw, Die Dipteren-Fauna Südafrika's. I. 1860.

Von Hrn. Dr. Friedr. Burckhardt:

Bruhns, Leipziger Sternwarte. 1861.

Von Hrn. Balth. Stähelin-Bernoulli:

Martyn, the Universal Conchologist. I. 1789.

Gualtieri, Index Testarum Conchyliorum. 1742.

Linckius, de Stellis marinis. 1733.

Von Hrn. Prof. Wilh. His:

Engel und *Schellbach*, darstellende Optik. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

P. F. Reinsch, Beiträge zur chemischen Kenntniss der weissen Mistel. 1860.

— Ueber einige Bastardformen der Gattung Cirsium. 1861.

— Morphologische Mittheilungen. 1860.

— Anatomisch-physiologische Fragmente. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. R. v. Fellenberg, Analysen v. antiken Bronzen. II—V. 1861.

Von dem Hrn. Verfasser:

Chr. Aeby, Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Muskelfasern. 1862.

Von Hrn. Prof. E. Desor in Neuchatel:

Lesley, the Iron Manufacturers Guide in the United States. 1859.

Michelin, Description de quelques nouvelles espèces d'Echinides. 1851.

— Notice sur le genre Moera. 1855.

Von dem Hrn. Verfasser:

C. v. Frauenfeld, Weiterer Beitrag zur Fauna Dalmatiens. 1860.

— Beitrag zur Kenntniss der Insekten-Metamorphose. 1861.

— Der Aufenthalt auf Manila. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

Herm. Kinkelin, Allgemeine Theorie der harmonischen Reihen. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

Rud. Wolf, Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz. IV. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

H. Roth, das warme Kochsalzwasser zu Wiesbaden. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

Pellegr. Strobel, Molluschi terrestri raccolti da Bellotti in Dalmazia.

— Moll. terrestri racc. nella Romagna da Tessinari.

— Sulla distribuzione dei Molluschi in Lombardia. 1860.

— Cimici dell'agro Pavese. 1861.

— Cimici Pavesi.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. Delaharpe, Reflexions sur la question des Glaciers. 1862.

Von Hrn. Prof. F. D. Gerlach:

E. F. Gersaint, Catalogue de curiosités naturelles. 1736 bis 1744.

Von dem Hrn. Verfasser:

Alph. Favre, Carte géologique des parties de la Savoie. 1862.

— Explication de la Carte. 1862.

— Note sur la Carte géol. Par. 1862.

— Ligne anticlinale de la Molasse. 1862.

Von dem Hrn. Verfasser:

W. J. Rhees, Manual of Public Libraries in the United States. 1859.

Von dem Hrn. Verfasser:

Kettiger, Der 30. Mai 1836. 1862.

Von Hrn. Prof. Jos. Eckert:

G. Galilei, Dimostrazioni intorno alle Macchie solari. Roma 1613.

Apellis post tabulam latentis de Maculis solaribus. ib. 1613.

Von Hrn. Stadtrath Leonh. Bernoulli-Bär:

Loys de Cheseaux, Traité de la Comète. 1744.

Moschard, Sur la fièvre adynamique. 1808.

Falckner, Ueber die Verhältnisse, wonach die Elemente der Körper gemischt sind. 1819.

Lambert, Deutscher gelehrter Briefwechsel. I. 1781.

Von Hrn. Rathsherr Peter Merian:

Eine Anzahl von Schriften, hauptsächlich mineralogischen und geologischen Inhalts.

Verzeichniss der Mitglieder

der

Naturforschenden Gesellschaft

in Basel

im Jahr 1863.

Ehrenmitglieder.

Herr *Cuming*, Esq. in London (1851).
„ *Nic. Fuss*, Prof. der Math. in St. Petersburg (1843).
„ *John Will. Herschel*, Baronet in Slough (1839).
„ *Max. Pettenkofer*, Prof. in München (1860).
„ *Ed. Rüppel* in Frankfurt a. M. (1851).
„ *Schattenmann* in Buxwiller (1851).
„ *Wheatstone*, Prof. in London (1839).

Correspondirende Mitglieder.

Herr *Louis Agassiz*, Prof. in Cambridge, V. St (1836).
„ *Bider*, Med. Dr. in Langenbruck (1839).
„ *Karl Ludw. Blume*, Med. Dr. in Leyden (1842).
„ *Charles Bovet* in Fleurier, Ct. Neuchâtel (1840)
„ *P. A. Bolley*, Prof. in Zürich (1861).
„ *Alexander Braun*, Prof. in Berlin (1836).
„ *Ad. Brongniart*, Prof. am Jardin d. plantes in Paris (1836).
„ *Karl Brunner*, Prof. der Chemie in Bern (1835).

Herr *Heinr. Buff*, Prof. der Chemie in Giessen (1830).
„ *Karl Bruch*, Prof. in Giessen (1850).
„ *Ed. Cornaz*, Med. Dr. in Neuchâtel (1856).
„ *Louis Coulon*, Dir. des Museums in Neuchâtel (1856).
„ *James D. Dana*, Prof. in Newhaven (1860).
„ *A. Daubrée*, Mitgl. der Academie in Paris. (1861).
„ *Ed. Desor*, Prof. in Neuchâtel (1856)
„ *Aug. de la Rive*, Prof. in Genf (1836).
„ *Adolphe De Lessert* in Paris (1839).
„ *Dettwyler*, Med. Dr. in Hollertown, V. St. (1836).
„ *Drew*, Dr. in Southampton (1853).
„ *Alex. Ecker*, Prof. in Freiburg i. B. (1844).
„ *Mich. Faraday*, Prof. in London (1836).
„ *J. G. Fischer*, Dr. in Hamburg (1852).
„ *F. Frey-Herosé*, Bundesrath in Bern (1835).
„ *Alphonse Cacogne* in Lyon (1854).
„ *Gassiot*, Esq. in London (1839).
„ *Thomas Graham*, Münzmeister in London (1836).
„ *Grove* in London (1839).
„ *C. F. Gurlt*, Prof. in Berlin (1838).
„ *James Hall*, Staatsgeolog in New-York (1860).
„ *Rud. Häusler*, Med. Dr. in Lenzburg (1851).
„ *Jäger*, Prof. in Stuttgart (1839).
„ *Joule* in Manchester (1860).
„ *E. Im Thurm*, Dr. in Schaffhausen (1837).
„ *Kerner*, Phil. Dr. in Frankfurt a. M. (1858).
„ *J. Kettiger*, Seminardirector in Wettingen (1837).
„ *H. Kunze*, Prof. der Botanik in Leipzig (1838).
„ *Löwig*, Prof. in Breslau (1838).
„ *C. F. Ph. von Martius*, Prof. in München (1838).
„ *J. J. Matt*, Med. Dr. in Bubendorf (1839).
„ *J. B. Melson*, Dr. in Birmingham (1839).
„ *Meyer*, Phil. Dr. aus Heilbronn (1858).
„ *Philipp Meyer*, Militär-Apotheker in Batavia (1841).

Herr *Hugo Mohl*, Prof. der Botanik in Tübingen (1836).
„ *Mohr*, Dr. in Coblenz (1839).
„ *Mowatt*, Med. Dr. in England (1830).
„ *E. Mulsant*, Bibliothecar der Stadt Lyon (1851).
„ *Müller*, Prof. in Leyden (1842).
„ *Alexis Perrey*, Prof. in Dijon (1842).
„ *Theod. Plieninger*, Prof. in Stuttgart (1838).
„ *Paul Reinsch*, Lehrer in Therwyl (1862).
„ *C. G. C. Reinwardt*, Prof. in Leyden (1842).
„ *Riis*, Missionar (1840).
„ *J. Rœper*, Prof. in Rostock (1826).
„ *Fried Ryhiner*, Med. Dr. in Nordamerika (1830).
„ *Dan. Schenkel*, Prof. in Heidelberg (1839).
„ *W. P. Schimper*, Prof. in Strassburg (1861).
„ *von Schlechtendal*, Prof. in Halle (1838).
„ *Schlegel*, Dr., Conservator etc. in Leyden (1842).
„ *J. L. Schönlein*, Prof. in Berlin (1839).
„ *Schrötter*, Prof. der Chemie in Wien (1853).
„ *J. R. Schuttleworth*, Dr. in Bern (1836).
„ *von Seckendorff* (1838).
„ *C. Th. von Siebold*, Prof. in München (1846).
„ *P. F. von Siebold*, Prof. in Leyden (1842).
„ *B. Silliman*, Vater, Prof. in Newhaven (1860).
„ *Herm. Stannius*, Prof. in Rostock (1846).
„ *Bernh. Studer*, Prof. in Bern (1835).
„ *Ad. Tschudy*, Dr. von Glarus (1839).
„ *F. A. Walchner*, Prof. in Carlsruhe (1836).
„ *Ben. Wölfflin* von Basel (1840).
„ *Heinr. Wydler*, Med. Dr. in Bern (1830).
„ *Zimmer*, Fabrikant in Frankfurt a. M. (1858).

Verzeichniss der ordentlichen Mitglieder.

Herr *Aebi*, Med. Dr. u. Prof. (1858).
„ *Sigmund Alioth*, Med. Dr. (1844).
„ *Autenheimer*, Rector (1856).
„ *J. Ballmer*, Ph. Dr. (1847).
„ *F. Becker*, Lehrer an der Gewerbschule (1853).
„ *J. J. Bernoulli*, Ph. Dr. (1826).
„ *Joh. Bernoulli* zur goldenen Münz (1856).
„ *Leonh. Bernoulli-Bär* (1840).
„ *Wilh. Bernoulli*, Med. Dr. (1862).
„ *Ed. Bischoff* (1855).
„ *Bischoff-Ehinger* (1841).
„ *Bischoff-Iselin* (1840).
„ *Bischoff-Respinger*, Stadtrathspräsident (1838).
„ *Markus Bölger*, Sohn (1839).
„ *Friedr. Brenner*, Med. Dr. und Prof. (1830).
„ *Bulacher*, Ph. Dr., Chemiker (1852).
„ *Chr. Burckhardt*, Med. Dr., App. (1834).
„ *Ach. Burckhardt*. Med. Dr. (1840).
„ *Aug. Burckhardt*. Med. Dr. (1834).
„ *Dan. Burckhardt-Thurneysen* (1863).
„ *J. J. Burckhardt*, J. U. D., Bürgermeister (1838).
„ *Elias Burckhardt*, J. U. D., Stadtrath (1862).
„ *Friedr. Burckhardt-Brenner*, Ph. Dr. (1853).
„ *Gottl. Burckhardt-Alioth* (1863).
„ *Hier. Burckhardt-Iselin* (1838).
„ *Rud. Burckhardt-Burckhardt*, Med. Dr. (1839).
„ *Rud. Burckhardt*, J. U. D., Alt-Fiskal (1862).
„ *Wilh. Burckhardt-Forcart* (1840).
„ *L. Burckhardt-Schönauer* (1847).
„ *Martin Burckhardt*, Med. Dr. (1847).
„ *Daniel Burckhardt*, Stadtrath (1849).
„ *Louis Burckhardt-Forcart* (1858).

Herr *Karl Leon Burckhardt* (1849).
„ *Hermann Christ*, J. U. D. (1857).
„ *De Goumois-Lichtenhan* (1857).
„ *Louis Dizerens* (1849).
„ *G. Dollfuss*, Oberingenieur (1861).
„ *K. J. Doswald* (1862).
„ *Daniel Ecklin*, Med. Dr. (1856).
„ *R. Forcart-Gentschick* (1858).
„ *Alfred Frey*, Med. Dr. (1845).
„ *Geiger*, Ph. Dr., Apotheker (1862).
„ *W. Geigy*, Oberst (1826).
„ *F. Goppelsröder*, Ph. Dr. (1859).
„ *Herm. Hagen*, Med. Dr. (1861).
„ *Ed. Hagenbach*, Prof. (1855).
„ *F. Hagenbach*, Stadtrath (1829).
„ *Mich. Hämmerlin* (1840).
„ *Andr. Heusler*, Prof. (1830).
„ *Hindermann-Hauser* (1842).
„ *Wilh. His*, Med. Dr. und Prof. (1854).
„ *Th. Hoffmann-Merian* (1863).
„ *David Holzhalb* aus Zürich (1861).
„ *J. Hoppe*, Prof. (1852).
„ *Aug. Jenny*, Lehrer (1862).
„ *L. Imhof*, Med. Dr. (1826).
„ *J. Iselin-Burckhardt* (1817).
„ *H. Iselin*, Med. Dr. (1833).
„ *Hermann Kinkelin* (1860).
„ *Koller*, Ingenieur (1861).
„ *Alfred Kümmerlin*, Apotheker (1862).
„ *Th. Kündig-vonSpeyr*, Ph. Dr. (1861).
„ *C. G. Jung*, Prof. (1825).
„ *Andr. Laroche* (1840).
„ *German Laroche*, Deputat (1817).
„ *Rud. Maas*, Med. Dr. (1856).

Herr *Friedr. Meissner*, Prof. (1828).
„ *Markus Meissner*, Apotheker (1863).
„ *H. Merian-VonderMühll* (1843).
„ *P. Merian*, Rathsherr (1819).
„ *Rud. Merian*, Prof. (1824).
„ *Rud. Merian-Iselin*, Rathsherr (1844).
„ *Rud. Merian-Burckhardt*, Ingenieur (1847).
„ *F. Miescher*, Prof. (1837).
„ *J. J. Mieg*, Prof. (1819).
„ *Albr. Müller*, Prof. (1846).
„ *Müller*, Med. Dr. (1856).
„ *Müller-Pack*, Fabrikant (1862).
„ *Münch*, Med. Dr. (1853).
„ *Münch*, Alt-Pfarrer (1861).
„ *Oswald-Hoffmann* (1839).
„ *Eml. Passavant-Bachofen* (1841).
„ *Eml. Raillard*, Med. Dr. (1830).
„ *Rauch*, Apotheker (1855).
„ *D. Rittmann*, Zahnarzt (1858).
„ *Rosenburger*, Med. Dr. (1862).
„ *Bernh. Rumpf*, Med. Dr. (1855).
„ *L. Rütimeyer*, Prof. (1855).
„ *Karl Respinger*, Eisenbahndirector (1843).
„ *Friedr. Schaffner* (1862).
„ *Math. Scheuchzer* (1859).
„ *Schiess*, Med. Dr. (1862).
„ *Schwarzkopf*, Phil. Dr. (1854).
„ *C. F. Schönbein*, Prof. (1828).
„ *Aug. Socin*, Med. Dr. und Prof. (1859).
„ *Ben. Stähelin-Bischoff* (1836).
„ *Aug. Stähelin*, Ständerath (1837).
„ *Chr. Stähelin*, Prof. (1830).
„ *J. J. Stähelin*, Prof. (1830).
„ *Alfred Stähelin*, Med. Dr. (1858).

Herr *Emil. Stähelin*, Med. Dr., (1841).
„ *Karl Steffensen*, Prof. (1863).
„ *J. J. Stehlin*, Bürgermeister (1838).
„ *Karl Streckeisen*, Prof. (1837).
„ *J. Sulger-Heussler* (1840).
„ *Rud. Sulger* (1842).
„ *E. Thurneysen-Paravicini*, Stadtrath (1840).
„ *Karl Vischer-Merian*, Rathsherr (1843).
„ *W. Vischer*, Prof. (1838).
„ *Karl VonderMühll-Merian* (1856).
„ *J. J. Uebelin*, Bauschreiber (1835).
„ *Ch. Weiss*, S. M. C. (1843).
„ *Andr. Werthemann* (1834).
„ *L. deWette*, Med. Dr. (1838).
„ *Widmann*, Med. Dr. (1861).
„ *Hans Wieland*, Oberst (1855).
„ *Wimmer*, Apotheker (1846).
„ *Wybert*, Med. Dr. (1838).
„ *Ed. Zahn-Rognon* (1862).

Beamte

vom 1. Juli 1860 bis 1. Juli 1862.

Präsident:	Herr	Prof. *Rütimeyer.*
Vice-Präsident:	„	Prof. *G. Wiedemann.*
Secretär:	„	Dr. *Alb. Müller.*
Vice-Secretär:	„	Dr. *H. Christ.*

Beamte

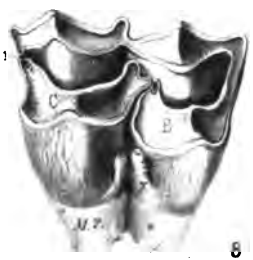
vom 1. Juli 1862 bis 1. Juli 1864.

Präsident:	Herr	Prof. *W. His.*
Vice-Präsident:	„	Prof. *Rütimeyer.*
Secretär:	„	Dr. *Alb. Müller.*
Vice-Secretär:	„	Dr. *Goppelsröder.*

1.

2.

3.



4.

5

6.

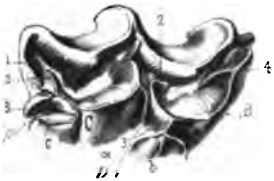
7

8.

9.

10.

A 11.



12.

13.

14.

25

15

26.

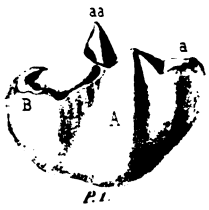
27.

22.

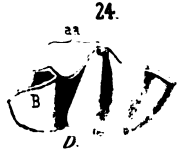
16.

18.

23.

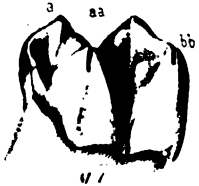


24.

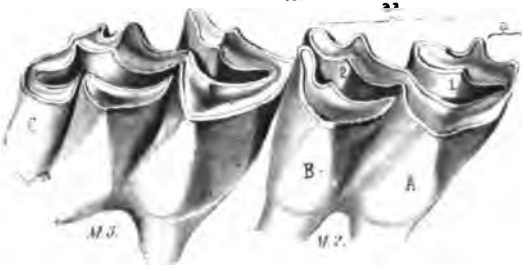


21.

17.



19.



20.

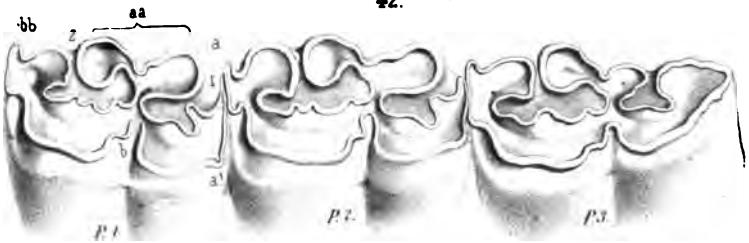
38.

39.

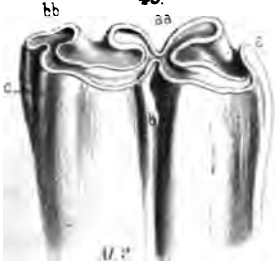
40.

41.

42.

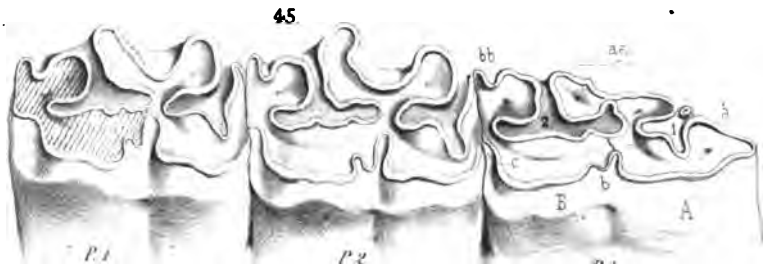


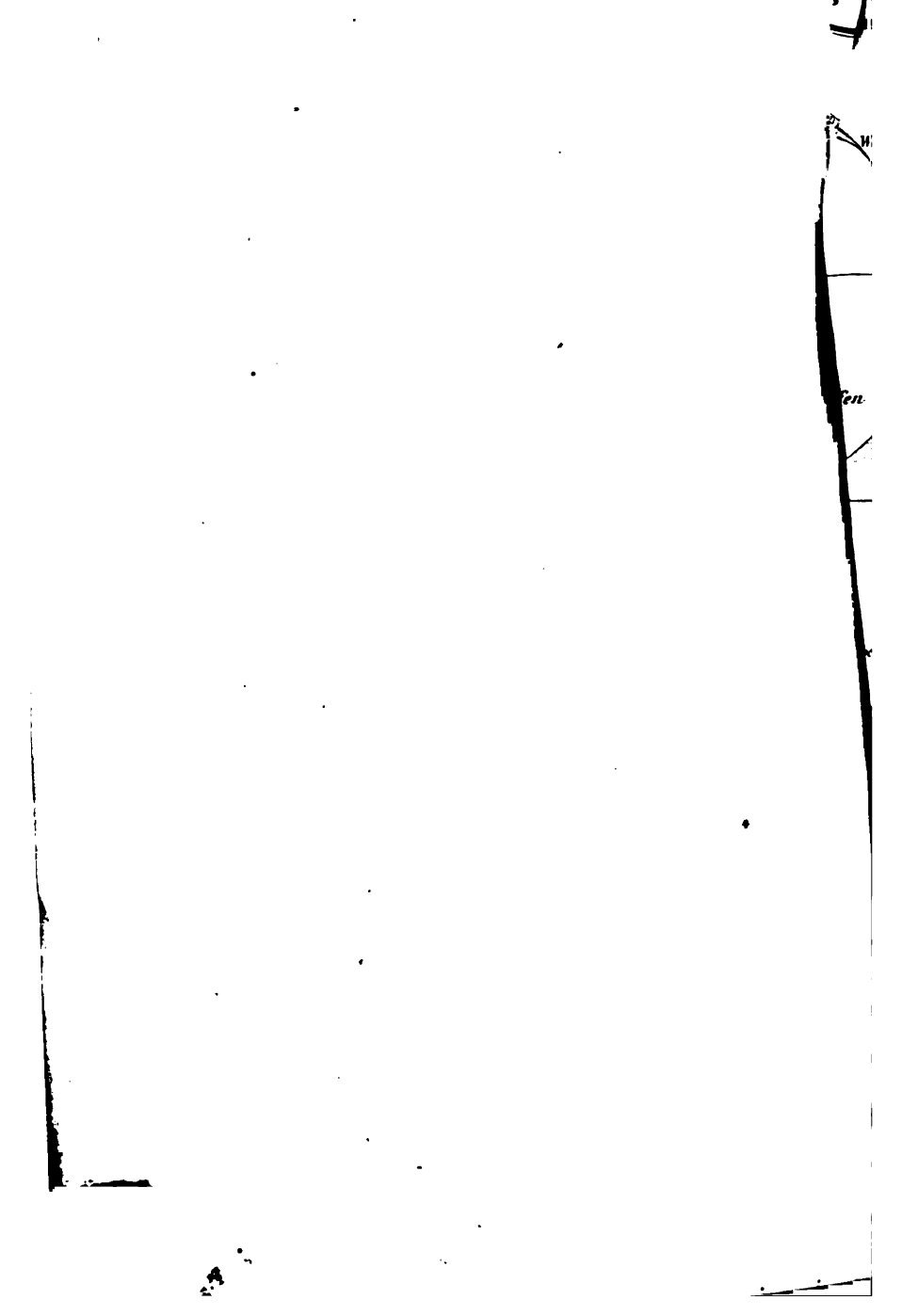
43.

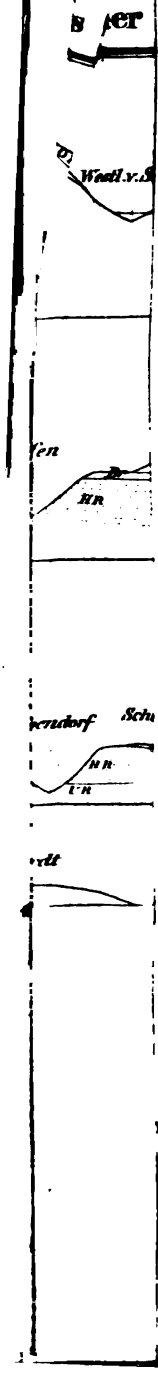


44.

45.






Westl.v.S
HR
HR
UR